

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT
DANS LES STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL

par

Marcel ROUZEYRE

Agrégé de Physique

soutenue le 1967 devant la Commission d'Examen.

Jury :	MM.	P. DUMONTET	Président
		B. PISTOULET	} Assesseurs
		M. SAVELLI	
		A. BLANC-LAPIERRE	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT
DANS LES STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL.

par

Marcel ROUZEYRE

Agrégé de Physique

soutenue le devant la Commission d'Examen.

Jury :	MM.	P. DUMONTET	Président
		B. PISTOULET	} Assesseurs
		M. SAVELLI	
		A. BLANC - LAPIERRE	Invité

FACULTE des SCIENCES
de
MONTPELLIER

LISTE des PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY - J. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES , E. TURRIERE , J. GRANIER
M. CASTERAS , J. SOULA
E. CARRIERE , G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES :

M.		MOUSSERON	Chimie Organique
M.	L.	EMBERGER	Botanique
M.	Ch.	BOUHET	Physique
M.	P.	MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
M.	J. P.	ROIG	Physique
M.	P.	CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mlle	O.	TUZET	Zoologie
Mlle	G.	CAUQUIL	Chimie
M.	G.	COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J.	SALVINIEN	Chimie-Physique
Mlle	A. M.	VERGNOUX	Physique
M.	J.	AVIAS	Géologie
M.	P.	VIELES	Chimie
M.	J.	RABINOVITCH	Physique (C. S. U. P.)
M.	E.	KAHANE	Chimie Biologique
M.	J. J.	MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B.	CHARLES	Mathématiques Pures
M.	J.	MOTTE	Biologie Végétale
M.	R.	JOUTY	Physique
M.	P.	DUMONTET	Physique
M.	R.	LEGENDRE	Zoologie
M.	I.	ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A.	CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B.	PISTOULET	Physique
M.	Ch.	ROUMIEU	Analyse Supérieure
M.	A.	POTIER	Chimie Minérale
M.	R.	LAFONT	Physique
M.	R.	JACQUIER	Chimie
M.	J.	FALGUEIRETTES	Minéralogie

Mme J.	CHARLES	Mathématiques
M. P.	CAILLON	Physique
M. J.	ROUZAUD	Chimie
M. Ch.	SAUVAGE	Botanique
M. H.	CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
M. A.	MARTINEAU	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M. L.	de POUQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M. P.	MURAOUR	Géophysique Appliquée
Mme M.	LAFON	Mathématiques
M. M.	MATTAUER	Géologie
M. G.	TOURNE	Chimie
M. L.	EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
M. J.	REMY	Géologie
Mme G.	VERNET	Biologie Animale
M. H.	ANDRILLAT	Astronomie
M. P.	DEMANGEON	Géologie
M. A.	BONNET	Botanique
M. M.	SAVELLI	Physique
M. G.	DELOUPY	Physique
M. L.	GRAMBAST	Botanique
M. J. P.	LAFON	Mathématiques
Mme Ch.	DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M. E.	GROUBERT	Physique
Mme H.	GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES :

M. A.	STEINER	Psychophysiologie
M. G.	LAMATY	Chimie
M. R.	GAUFRES	Chimie
M. F.	PROUST	Géologie
M. A.	BASSOMPIERRE	Physique
M. R.	MARTY	Physiologie Animale
M. M.	MAURIN	Chimie
M. J. J.	SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
M. J.	PARIS	Biologie Animale (C.S.U.P.)
Mlle A.	BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. N.	ROBY	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. P.	MOLINO	Mathématiques
Mlle N.	PIREYRE	Physiologie Végétale
M. L.	CECCHI	Physique

M. F. DURAND Chimie (C.S.U.P.)
M. G. BOUGNOT Physique
M. Y. GUITTON Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
M. F. BOMBRE Physique (C.S.U.P.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. M. LEFRANC Mathématiques
M. A. STURER Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SIAU

A la mémoire de mes Parents

A ma femme et à mes enfants

à tous les miens

A Monsieur le Professeur B. PISTOULET

Ce travail a été effectué dans le cadre du Centre d'Etudes d'Electronique des Solides de la Faculté des Sciences de Montpellier sous la direction de Monsieur le Professeur B. PISTOULET.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour les conseils et l'aide efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Monsieur le Professeur A. BLANC-LAPIERRE m'a fait le grand honneur de bien vouloir s'intéresser à ce travail et de participer au jury de cette thèse. Je le prie d'agréer mes sincères remerciements.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur P. DUMONTET d'avoir bien voulu accepter la présidence de ce jury et à Monsieur le Professeur M. SAVELLI pour ses nombreuses et intéressantes suggestions.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Directeur AIGRAIN qui nous a conseillé l'orientation de ces recherches et à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour son aide matérielle.

Je suis particulièrement redevable envers MM. B. BOUAT et J. CAMASSEL pour leur constant dévouement et l'efficacité de leur collaboration.

Je n'aurai garde enfin d'oublier tous mes camarades du Centre d'Electronique des Solides, ainsi que le personnel technique pour le climat d'amabilité et l'esprit d'entr'aide qu'ils manifestent et qui rend la tâche si aisée.

Madame S. BESSIERE, secrétaire du laboratoire a bien voulu accepter un surcroît de travail pour accélérer la rédaction de ce mémoire. Je l'en remercie très sincèrement.

I N T R O D U C T I O N

Basée sur la mesure des conductivités des matériaux massifs, la classification des corps en conducteurs et isolants n'a plus de signification précise quand ces derniers sont obtenus en couches suffisamment minces.

Les matériaux diélectriques présentent en effet, sous des épaisseurs voisines de quelques empilements atomiques, une forte conductivité électrique dont l'étude connaît un développement considérable depuis 1960. A cette époque C.A. MEAD (1) et I. GIAVER (2) montrèrent qu'il était possible d'utiliser ce phénomène pour injecter des électrons d'énergie connue dans des isolants, des semiconducteurs, ou dans le vide, et pour déterminer la structure de bande des métaux dans l'état supraconducteur.

Si on néglige la conduction de type ionique, caractérisée par de fortes constantes de temps, et qui ne se manifeste pas dans le cas particulier de l'alumine considéré ici, le transport de charges à travers l'isolant s'effectue, soit par effet thermoélectronique soit par effet tunnel.

Dans le premier cas des électrons thermiquement excités à un niveau d'énergie suffisant dans les films métalliques constituant les électrodes et ayant franchi l'interface métal-isolant se déplacent dans la bande de conduction de l'isolant.

L'effet tunnel au contraire, consiste en un transport de charges à travers l'isolant à un niveau d'énergie normalement interdit. L'importance relative de l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend principalement de l'épaisseur de la couche diélectrique et de la température.

C'est seulement dans les couches diélectriques comportant un très petit nombre d'empilements moléculaires que l'effet tunnel devient prépondérant et c'est ce qui explique le choix des structures métal-oxyde-métal pour étudier cet effet.

Nous n'envisagerons pas ici les perspectives d'applications importantes qui ont provoqué l'intérêt des laboratoires industriels. Sur un plan plus fondamental l'injection d'électrons dans un solide, à un niveau donné et variable à volonté, devait constituer un moyen particulièrement adapté à l'étude des mécanismes d'interaction des électrons avec le solide. Peu de données certaines existent en effet à l'heure actuelle dans cette gamme d'énergie de quelques électrons volts au-dessus du niveau de Fermi.

Après avoir conclu, comme d'autres chercheurs, à l'insuffisance des renseignements apportés par l'étude de la caractéristique électrique de structures métal-isolant-métal, et au caractère improbable de leur efficacité en tant qu'émetteurs d'électrons, nous nous sommes attachés à compléter cette étude par celle de l'effet photoélectrique interne dans ces structures. Cette méthode décrite par CROWELL and al. (65) pour l'étude des barrières de SCHOTTKY aux contacts métal-semiconducteur, permet d'atteindre la hauteur maximale de la barrière dans l'isolant à l'aide d'un diagramme de FOWLER. Toutefois, l'on peut tirer de l'étude du courant photoélectrique dans les structures à couches minces métal-isolant-métal des enseignements beaucoup plus importants.

Nous avons d'abord, en tenant compte des électrons photoexcités dans les deux électrodes, calculé l'expression du courant photoélectrique dans la cellule. La discussion de cette expression nous a suggéré des expériences permettant d'atteindre la longueur d'atténuation en énergie des électrons photoexcités dans les couches métalliques.

Un grand nombre de constatations expérimentales permettent en outre de rejeter l'hypothèse communément admise d'une très petite longueur d'atténuation en énergie des électrons dans l'alumine.

Dans le présent exposé, nous étudions successivement la conduction dans les structures aluminium-alumine-métal soumises à une différence de potentiel extérieure, et les phénomènes de photoconduction dans ces structures. Nous nous efforçons dans chacune de ces deux parties

de bien préciser les hypothèses qui sont à la base des développements théoriques utilisés.

Après la description des méthodes expérimentales et des appareils nous présentons les principaux résultats expérimentaux, leur interprétation, et les conclusions que nous en tirons.

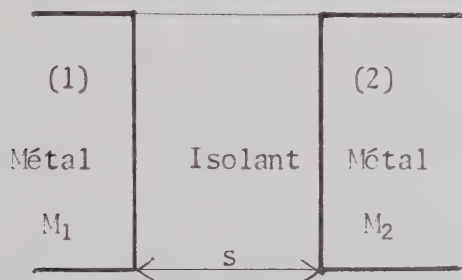
P R E M I E R E P A R T I E

C O N D U C T I O N E L E C T R I Q U E D A N S L E S S T R U C T U R E S M É T A L - I S O L A N T - M É T A L

C H A P I T R E - I -

T H É O R I E

I-1 - Définitions -



Nous nous proposons de calculer le courant électrique dû aux électrons qui transitent par effet tunnel entre deux électrodes métalliques planes séparées par une couche isolante suffisamment mince.

Figure - I-1

Pour éviter des répétitions et des mises au point permanentes précisons tout de suite la signification des lettres et symboles utilisés.

m = masse de l'électron libre

m^* = masse effective de l'électron dans l'isolant

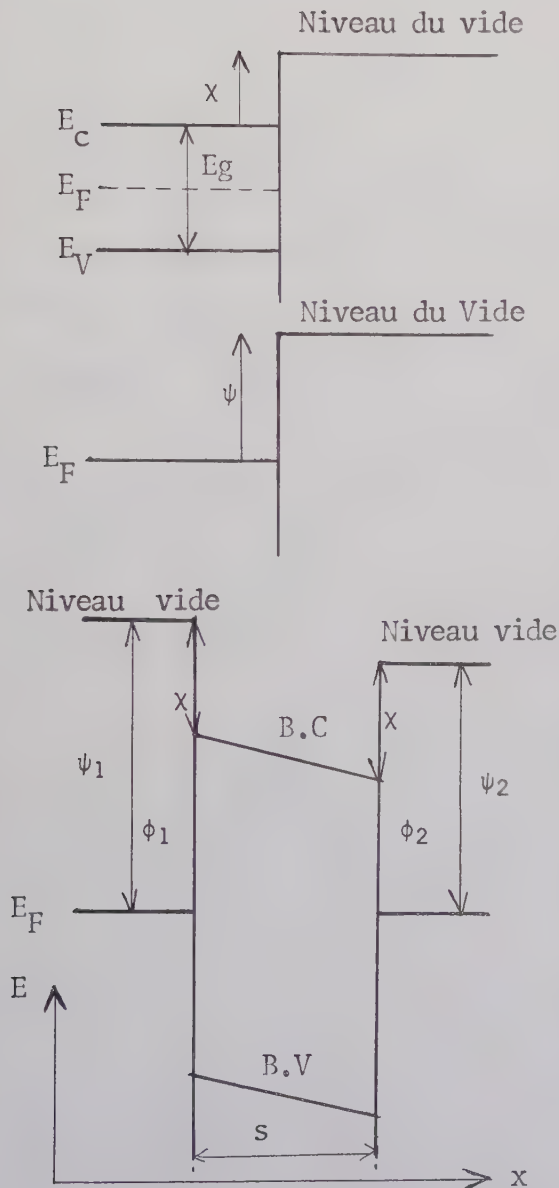
h = constante de PLANCK

k = constante de BOLTZMANN

T = température absolue

V = Différence de potentiel appliquée extérieurement entre l'électrode (2) et l'électrode (1)

- $J(V,T)$ = densité de courant à la température T sous tension V
 ϵ = permittivité diélectrique
 $f(E)$ = fonction de FERMI DIRAC
 ψ = travail de sortie métal vide
 χ = affinité électronique de l'isolant
 $\phi(x,v)$ = énergie correspondant au bas de la bande de conduction de l'isolant à la position x et en présence d'une différence de potentiel V .



Rappelons que l'affinité électronique χ d'un isolant ou d'un semiconducteur est la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un électron du bas de la bande de conduction pour l'amener à l'extérieur du solide avec une vitesse nulle.

Le travail de sortie ψ d'un métal est défini de manière identique en considérant un électron dont l'énergie est égale à l'énergie de FERMI E_F

Pour un dispositif métal-isolant-métal en équilibre thermodynamique la simple considération d'alignement des niveaux de FERMI conduirait au schéma des bandes d'énergie de la figure I-2 avec des travaux de sortie métal-isolant ϕ_1 et ϕ_2 tels que

$$(I-1-1) \quad \phi_1 = \psi_1 - \chi$$

$$(I-1-2) \quad \phi_2 = \psi_2 - \chi$$

Figure I-2

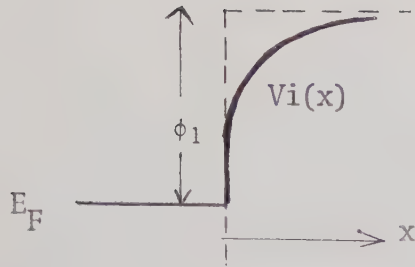


Figure I- 3

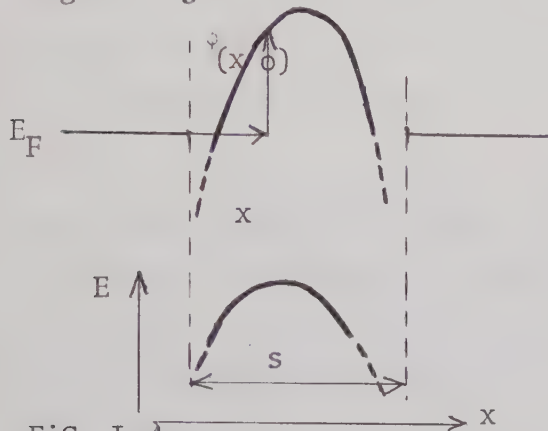


FIG. I- 4

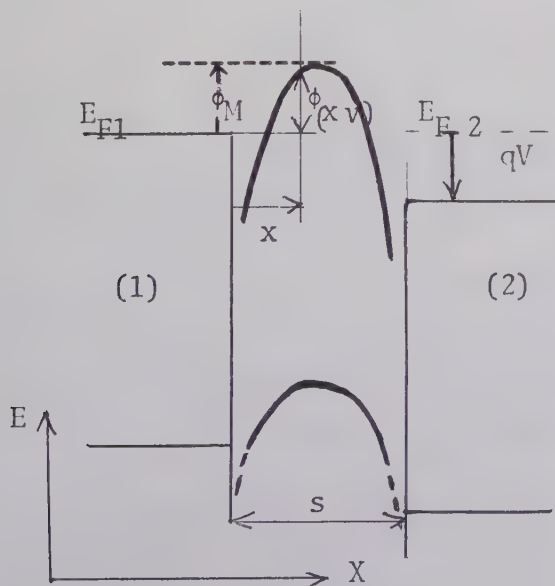
Un tel modèle avec des discontinuités de l'énergie potentielle implique des forces infinies et n'a pas de sens physique. Pour aboutir à un modèle plus satisfaisant on doit tenir compte du potentiel image dû au nuage électronique qui existe au voisinage des surfaces de séparation. La variation progressive de l'énergie potentielle avec la distance x à la surface résulte alors de la nature coulombienne de ce potentiel

$$V_i(x) \propto \frac{1}{x} \quad (\text{Figure I- 3})$$

En fait l'allure de la variation de la fonction $\phi(x,0)$ est à priori quelconque dans un dispositif expérimental réel.

Cette variation est imposée à l'équilibre thermodynamique par la densité de charges en chaque point du diélectrique à travers l'équation de POISSON.

$$(I-1-3) \quad \frac{\Delta\phi(x,0)}{q} + \frac{\rho(x)}{\epsilon} \equiv 0 \quad (\text{Figure I- 4})$$



Quand on applique une différence de potentiel $V = V_{21}$ entre les deux électrodes l'état d'équilibre précédent est rompu. Le niveau de FERMI de l'électrode (2) se déplace de la quantité qV par rapport au niveau de FERMI de l'électrode (1).

L'énergie potentielle $\phi(x)$ au point d'abscisse x devient :

$$(I-1-4) \quad \phi(x,V) = \phi(x,0) - qV \frac{x}{s}$$

Si la valeur maximale $\phi_{F1}(x)$ de la fonction $\phi(x)$ est supérieure de quelques dizaines de kT à la valeur du niveau de FERMII E_{F1} de l'électrode polarisée négativement, il n'existe que très peu d'électrons ayant une énergie suffisante pour pouvoir se déplacer dans l'isolant. Si l'épaisseur s est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde associée aux électrons d'énergie inférieure à ϕ_{F1} , ceux-ci ont une certaine probabilité de transfert d'une électrode à l'autre et on peut observer un courant électrique.

Soit $P_{12}(\vec{k})$ cette probabilité de transfert d'un électron décrit par un état $|k\rangle$ dans l'électrode (1), $N(\vec{k})$ le nombre de ces électrons contenus dans un élément de volume unité, $dn(\vec{k})$ le nombre d'entre eux qui transitent par unité de temps et par unité de surface de l'électrode (1) à l'électrode (2).

$$dn(\vec{k}) = N(\vec{k}) P_{12}(\vec{k}) v_x \quad v_x = \text{vitesse suivant } x \text{ dans le métal 1.}$$

Le nombre total s'obtient par sommation sur tous les états $|k\rangle$ et sur toutes les valeurs positives de v_x .

$$n_{12} = \sum_{v_x} \sum_{\vec{k}} N(\vec{k}) P_{12}(\vec{k}) v_x.$$

De la même manière le nombre d'électrons qui se propagent de l'électrode (2) à l'électrode (1) est

$$n_{21} = \sum_{v_x} \sum_{\vec{k}'} N(\vec{k}') P_{21}(\vec{k}') v_x \quad \text{la sommation sur les}$$

v_x s'effectuant, cette fois, sur les valeurs négatives

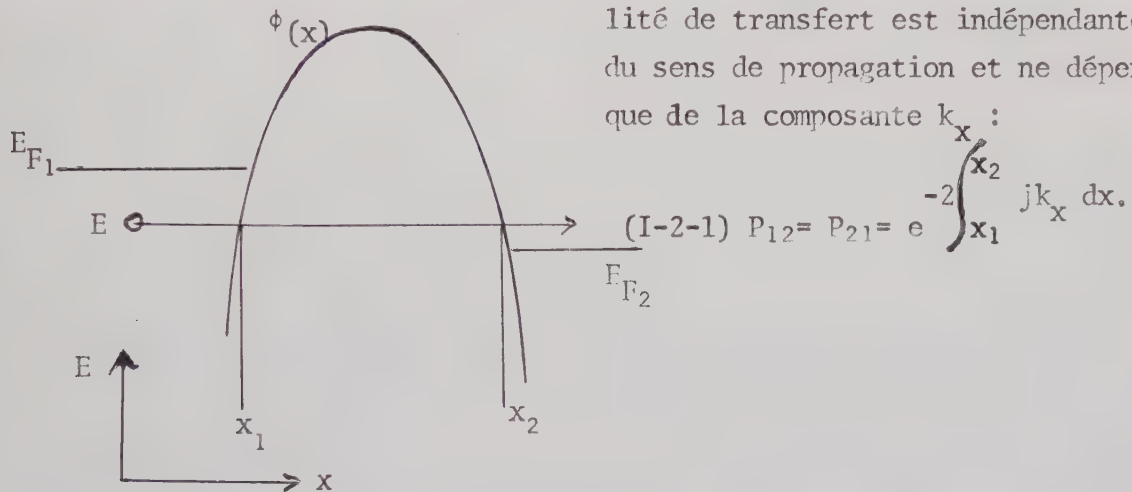
La densité de courant électrique est donc :

$$(I-1-5) \quad \vec{J} = -q(n_{12} - n_{21}) = -q \sum_{v_x} \sum_{\vec{k}} N(\vec{k}) P_{12}(\vec{k}) v_x - \sum_{v_x} \sum_{\vec{k}'} N(\vec{k}') P_{21}(\vec{k}') v_x$$

I-2 - Probabilités de transfert $P_{12}(\vec{k})$ et $P_{21}(\vec{k})$

Dans un modèle unidimensionnel, introduit ici en considérant la composante k_x du pseudo-moment $\vec{k}$, on peut calculer la probabilité de transfert de l'onde électronique en utilisant l'approximation B K W. Pour un électron d'énergie E telle que $E = \phi(x_1) = \phi(x_2)$ cette probabilité de transfert est indépendante du sens de propagation et ne dépend que de la composante k_x :

lité de transfert est indépendante du sens de propagation et ne dépend que de la composante k_x :



à condition toutefois que la fonction $\phi(x)$ varie assez lentement pour que la conservation du moment $\vec{k}$ soit assurée :

$$\left| \frac{1}{k^2} \frac{dk}{dx} \right| \ll 1$$

et que le même état $|\vec{k}\rangle$ soit un état possible des deux côtés de la barrière de potentiel.

I-3 - Equation du courant électrique dans l'approximation parabolique -

Si on utilise l'approximation des bandes paraboliques dans les métaux et dans l'isolant on peut écrire en prenant pour origine des énergies le bas de la bande de valence de l'électrode polarisée négativement :

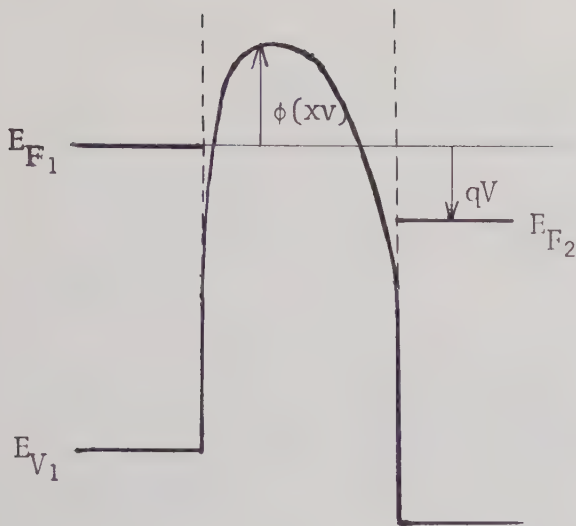


Figure I-7

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

m = masse effective dans le métal
 $\approx$ masse de l'électron libre

$$V_x(\vec{k}) = \frac{\hbar k_x}{m}; \quad E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

$$N(\vec{k}) = \frac{1}{4\pi^3} dk_x dk_y dk_z f(E)$$

$$\text{et } \ln P(k_x) = -2 \int_{x_1}^{x_2} j k_x dx = -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} 2m (\phi(x) - E_x)^{1/2} dx$$

ce qui conduit à l'expression du courant d'effet tunnel :

$$(I-3-1) \quad J = \frac{4\pi m q}{h^3} \int_0^\infty dE (f(E) - f(E + qV)) \int_0^E P(E_x) dE_x$$

ou, après intégration partielle du premier membre, à :

$$(I-3-2) \quad J = \frac{4\pi m q}{h^3} \int_0^\infty \ln \frac{1 + e^{\frac{E_F - E_x}{kT}}}{1 + e^{\frac{E_F - E_x - qV}{kT}}} P(E_x) dE_x$$

Pour poursuivre le calcul on remplace la fonction $\phi(x,0)$ qui intervient dans l'expression de $P(E_x)$ par une fonction mathématique simple.

Les premiers résultats, valables seulement dans le domaine des très faibles tensions, ont été obtenus par FRENKEL (3), BETHE et SOMMERFELD (4), HOLM et KIRSTEIN (5), en considérant une barrière rectangulaire, $\phi(x,0) = \text{Constante}$, et en incluant l'effet du potentiel image.

R. STRATTON (19) et J.G. SIMMONS, (7) à (11), ont récemment repris ces théories par deux méthodes d'approche différentes en les étendant à des modèles de barrières trapézoïdales ou paraboliques notamment.

Le premier considère avec MURPHY et GOOD (12) que le courant d'effet tunnel est dû presque uniquement aux électrons ayant une énergie voisine de celle du niveau de FERMII E_{F1} . Ceci résulte de la décroissance rapide de la fonction de distribution de FERMII DIRAC vers les énergies croissantes et de la décroissance non moins rapide de la probabilité de transfert $P(E_x)$ vers les énergies décroissantes. La distribution en énergie des électrons intervenant dans l'effet tunnel est représentée sur la figure I-8.

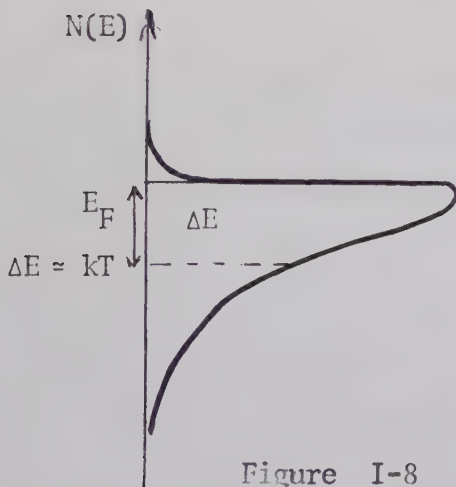


Figure I-8

Sa largeur ne dépasse pas quelques kT à la température ordinaire pour des hauteurs de barrière de l'ordre de 1 électron-volt.

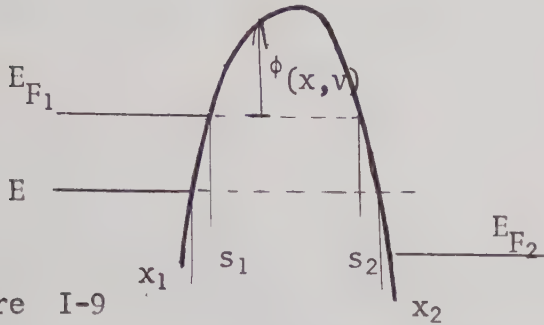
L'intégration est accomplie en effectuant un développement en série de TAYLOR de la fonction $\ln P(E_x)$ en fonction de la variable $E_F - E_x$:

$$(I-3-3) \quad \ln P(E_x) = - (b_1 + c_1 (E_F - E_x) + d_1 (E_F - E_x)^2 + \dots)$$

les coefficients b_1 , c_1 etc... devant être déterminés par confrontation avec l'expérience.

Le deuxième de ces auteurs introduit une barrière de potentiel moyenne $\bar{\phi}$ définie par

$$(I-3-4) \quad \phi(V) = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} \phi(x, V) dx$$



$\phi(x, V)$ repérée par rapport au niveau de FERMI de l'électrode polarisée négativement.

Figure I-9

s_1 et s_2 sont les points limites du mouvement de la mécanique classique correspondant à l'énergie E_{F1} et $\Delta s = s_1 - s_2$. (Figure I-9)

En supposant que $\Delta x = x_2 - x_1$ est peu différent de Δs au moins sur quelques kT d'énergie on obtient :

$$(I-3-5) \quad \ln P(E_X) = - \frac{2}{h} (2m^*)^{1/2} \beta \left((\bar{\phi}(V) + E_{F1} - E_X) \right)^{1/2} \Delta s$$

où β est un facteur de correction que SIMONS considère comme peu différent de l'unité. HARTMANN(20) a montré qu'en réalité il fallait conserver ce facteur de correction sous la forme :

$$(I-3-6) \quad \beta = 1 - \frac{1}{8 \Delta s (\bar{\phi}(V) + E_{F1} - E_X)^2} \int_{s_1}^{s_2} (\phi(x, V) - \bar{\phi}(V))^2 dx$$

Compte tenu de cette remarque, après quelques simplifications et approximations, on aboutit à l'équation du courant électrique au zéro degré absolu.

$$(I-3-7) \quad J_{V,0} = \frac{q}{2\pi\hbar} \frac{1}{\beta^2 (\Delta s)^2} \left\{ \bar{\phi}(V) e^{-\alpha\beta\Delta s \bar{\phi}(V)^{1/2}} - (\phi(V) + qV) e^{-\alpha\beta\Delta s (\bar{\phi}(V) + qV)^{1/2}} \right\}$$

$$\alpha = \frac{2}{\hbar} (2 m^*)^{1/2} = 1,025 \left(\frac{m^*}{m} \right)^{1/2} \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$$

Si l'on suppose que la forme de la barrière de potentiel est indépendante de la température, c'est à dire si on considère que la variation du courant électrique avec la température ne provient que des variations de la fonction probabilité d'occupation $f(E)$, on obtient l'expression du courant électrique à la température T :

$$(I-3-8) \quad J_{(V,T)} = J_{(V,0)} \frac{\pi BKT}{\sin \pi BKT} \quad B = \frac{\beta \Delta s}{\hbar} \left(\frac{2 m^*}{\bar{\phi}} \right)^{1/2}$$

Le terme πBKT est généralement assez petit pour permettre un développement en série, limité aux termes du deuxième ordre soit :

$$(I-3-9) \quad \frac{J_{(V,T)}}{J_{(V,0)}} \approx 1 + \frac{1}{6} (\pi BKT)^2$$

c'est à dire qu'à tension constante le courant doit croître linéairement en fonction du carré de la température absolue et cette croissance linéaire doit en principe permettre la détermination des coefficients B et β pour diverses valeurs de la tension appliquée.

Evaluations numériques :

Même dans le cas où l'on adopte une fonction mathématique simple pour la fonction $\phi(x,V)$ l'équation I.3.7 ne permet de comparaisons avec l'expérience dans un domaine étendu de différences de potentiel appliquées qu'en effectuant des évaluations numériques.

Le principe de ce calcul est simple, mais sa mise en oeuvre n'est possible, que si l'on dispose d'un calculateur électronique. On peut par exemple :

- 1) Choisir à priori un rapport $\frac{m^*}{m}$
- 2) Choisir une fonction mathématique $\phi(x,0)$ et une épaisseur Δs
- 3) Calculer $\phi(x,V) = \phi(x,0) - V \cdot \frac{x}{\Delta s}$, $\bar{\phi}(V)$, les coefficients β et B pour chaque valeur de V .
- 4) Calculer $J_{(V,0)}$ et $J_{(V,T)}$ à la température où l'on effectue les mesures.

CHAPITRE - II -



TECHNIQUES EXPERIMENTALES



II-1- PREPARATION DES ECHANTILLONS

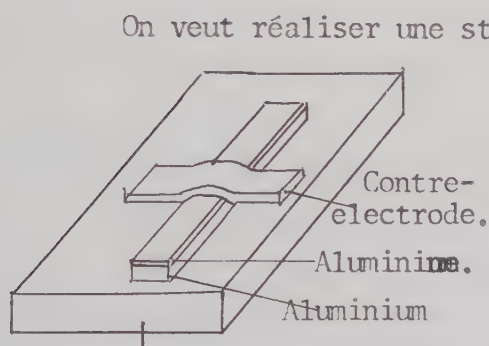


Figure - II-1

On veut réaliser une structure analogue à celle représentée sur la figure II-1

Nous désignerons toujours par électrode la couche d'aluminium oxydée et par contre-électrode la couche métallique évaporée en second, quelle que soit sa composition chimique.

II-1-1) Substrats.

Les supports utilisés sont la plupart du temps constitués par des plaques de verre. On procède à un nettoyage chimique dans des solutions de composition variée telles que mélange $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ acide nitrique fumant alcool éthylique, mélange sulfochromique etc... , ou encore à un nettoyage mécanique aux ultrasons dans un mélange eau distillée détergent. Dans la mesure où ces opérations sont effectuées correctement, nous n'avons pas observé de différence entre les résultats.

Le rinçage s'effectue avec de l'eau désionisée et bidistillée dans un appareil de distillation en quartz. Les supports sont ensuite placés le plus rapidement possible dans l'appareil d'évaporation.

II-1-2) Techniques d'évaporation.

La réalisation complète s'effectuait au début de cette étude dans un bâti à vide classique avec pompes à huile et piège à azote

liquide donnant une pression limite de 10^{-6} torr.

L'acquisition d'un bâti à ultra vide avec pompes ioniques nous permet actuellement de travailler avec des pressions résiduelles voisines de 10^{-9} torr. La composition de l'atmosphère résiduelle est contrôlée avec un spectrographe de masse AEI. Les principaux composants par ordre d'importance décroissante sont l'eau, l'azote, le méthane et l'oxygène.

L'évaporation des métaux est faite par effet joule à partir de creusets en tungstène ou molybdène. Un volet tournant permet de protéger les substrats au cours du préchauffage des métaux.

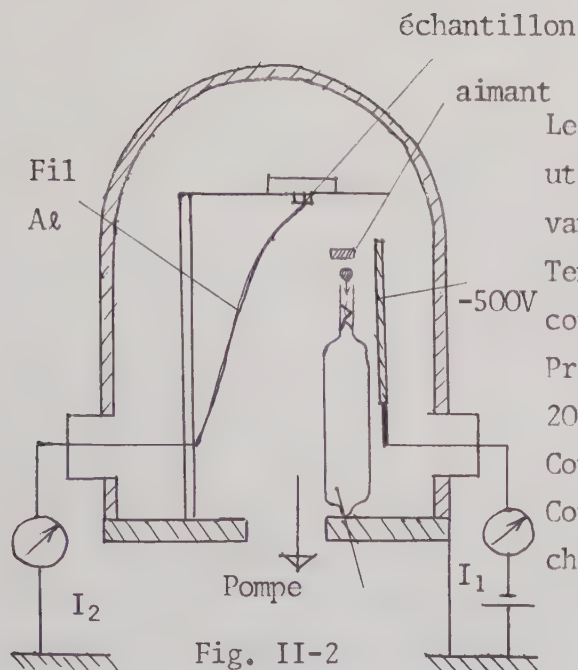
II-1-3) Techniques de masquage.

Le masquage se fait par ombrage à l'aide de caches métalliques en Nickel. Un manège permet par translations successives d'effectuer la permutation des caches sans ouverture de l'enceinte. On réalise ainsi selon les besoins des séries simultanées de 15 à 100 échantillons.

II-1-4 Oxydation de l'aluminium.

II-1-4-1 Oxydation thermique - Elle est réalisée à la température ambiante en faisant une entrée d'oxygène ou d'air dans l'enceinte d'évaporation. Nous n'avons jamais observé de variations vraiment marquées entre les propriétés des échantillons obtenus par oxydation thermique dans l'air, l'oxygène humide, ou l'oxygène sec de très grande pureté.

II-1-4-2 Oxydation anodique en plasma d'oxygène sec - Cette technique identique dans sa mise en oeuvre à l'oxydation anodique en solution aqueuse a été décrite pour la première fois par J. MILES et P. SMITH (13). On utilise les ions produits par une décharge électrique haute tension dans une atmosphère raréfiée d'oxygène pour accomplir l'oxydation. Fig. II-2



Les conditions expérimentales que nous utilisons systématiquement sont les suivantes.

Tension principale 300 à 500 Volts continus.

Pression résiduelle d'oxygène : 100 à 200 μ .

Courant de décharge $I_1 \approx 8$ ma

Courant anodique recueilli sur l'échantillon

$I_2 \approx 3\text{mA/cm}^2$

Fig. II-2

Afin de contrôler au maximum la nature de l'atmosphère résiduelle nous plaçons dans l'enceinte à vide une ampoule de pyrex remplie d'oxygène à 99,98 % sous pression atmosphérique.

L'extrémité de cette ampoule se termine par une pointe de verre effilée que nous cassons avec une bille d'acier libérée grâce à un petit aimant. Après pompage jusqu'à la pression désirée, on établit la tension V_1 et on observe la variation du courant I_2 en fonction du temps (fig.II-3).

La durée moyenne d'oxydation est de 2 à 3 heures. L'épaisseur moyenne d'oxyde ainsi obtenue est de l'ordre de 30 à 50 Å et son homogénéité croît avec la durée de l'opération.

Il est très important que tous les contacts électriques sur le film à oxyder soient réalisés avec du fil d'aluminium préoxydé pour éviter une collection de charges parasite qui masquerait la décroissance du courant d'anodisation I_2 .

Quand l'oxydation est terminée on refait une descente en vide et on évapore les contre-électrodes.

La mesure des épaisseurs d'oxyde est faite à posteriori par une mesure de capacité à 1000 Hz en adoptant pour valeur de la constante diélectrique celle de l'alumine à l'état massif $\epsilon_r = 8$.

I_2
Anod

Variation avec le temps du
courant d'oxydation anodique

1 heure

t

Fig : II 3

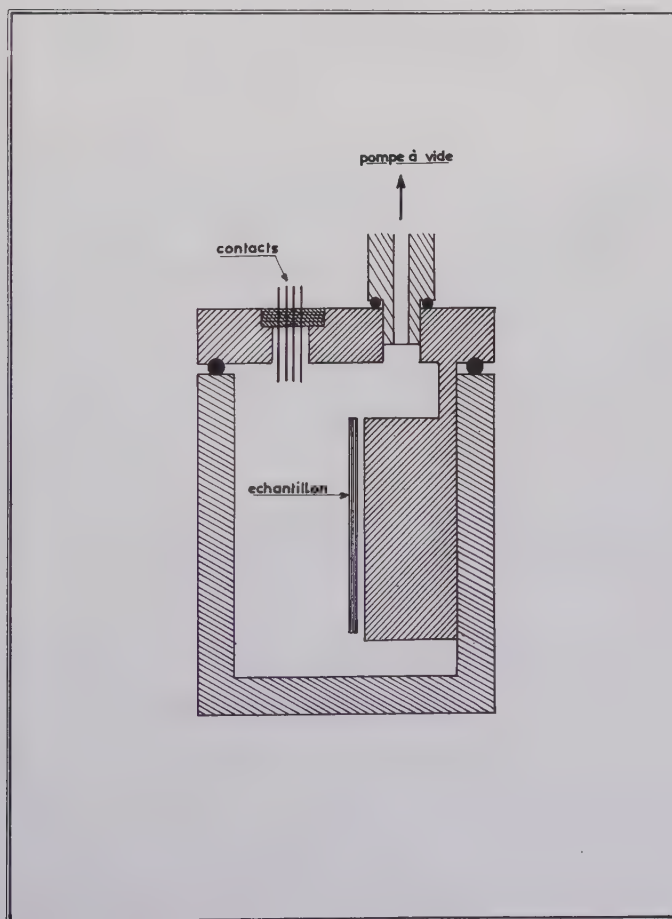
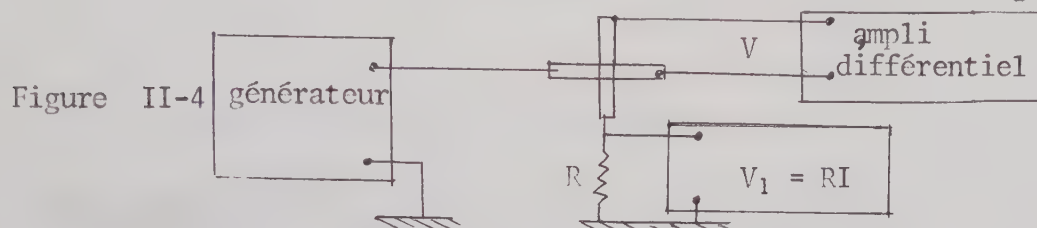


Fig : II 5

II-2-1 - Mesures des caractéristiques courant-tension

Que ce soit en courant continu ou en courant alternatif, nous utilisons la méthode à quatre contacts préconisée par FISCH et GIAVER(14) pour éliminer les erreurs dues aux chutes éventuelles de tension dans les amenées de courant.(Fig. II-4)



En régime impulsionnel utilisé pour des tensions supérieures à 2 Volts, les mesures ont été effectuées en utilisant deux contacts seulement. Les caractéristiques des amplificateurs différentiels dont nous disposons, Tecktronix type E, rendaient impropre leur utilisation avec des impulsions de tension de 50 μ s environ.

Les contacts sur les couches minces métalliques sont pris par soudure aux ultrasons de fils d'aluminium recuit de 100 μ de diamètre.

II-2-2 - Mesures à la température de l'azote liquide -

Dans un cylindre creux en laiton figure (II-5) s'emboîte un demi cylindre du même métal solidaire du couvercle.

La lamelle de verre portant les structures à étudier est fixée sur la face plane du demi cylindre de manière à assurer le contact thermique.

Le couvercle est percé de trous de 2 mm de diamètre servant au passage des conducteurs électriques protégés par de petits tubes de quartz.

Une tubulure permet de faire le vide primaire dans le cylindre pour éviter des condensations de vapeur d'eau. Une résistance de platine logée dans un trou borgne sert à mesurer la température du bloc de laiton. Nous pensons qu'il est légitime de confondre la température des structures avec celle de la résistance de platine à condition d'opérer lentement. L'ensemble est tout d'abord plongé dans un Dewar contenant de l'azote liquide. Le retour à la température ambiante s'effectue en 2 heures environ.

CH A P I T R E - III -



- RESULTATS EXPERIMENTAUX et INTERPRETATION.

III-1 - Caractéristiques courant-tension.

Les figures III-1 et III-2 représentent des caractéristiques courant-tension de structures aluminium-alumine-aluminium préparées respectivement par évaporation en ultra-vide suivie d'une oxydation en plasma et par évaporation en vide classique et oxydation thermique. Dans les deux cas l'épaisseur d'oxyde déterminée par capacité est voisine de 40 Å.

L'aspect général de ces caractéristiques est sensiblement le même avec croissance quasi exponentielle du courant en fonction de la tension appliquée. Ces caractéristiques sont asymétriques même pour les tensions les plus faibles (fig. III-3) et le sens passant correspond toujours à une polarisation positive de l'électrode (couche d'aluminium oxydée).

Les figures III-4 et III-5 représentent en échelles linéaires et semi logarithmiques les caractéristiques courant-tension d'une diode aluminium-alumine-argent tracées en régime impulsionnel. L'asymétrie est accentuée par rapport aux cas précédents conformément à ce que laissent prévoir les valeurs des travaux de sortie de l'argent et l'aluminium. Le sens passant correspondant toujours à une polarisation positive de l'électrode. L'aspect linéaire au-delà de trois volts est dû aux résistances des films évaporés et à la limitation de courant qui en résulte.

III-2 - Evolution des caractéristiques courant-tension.

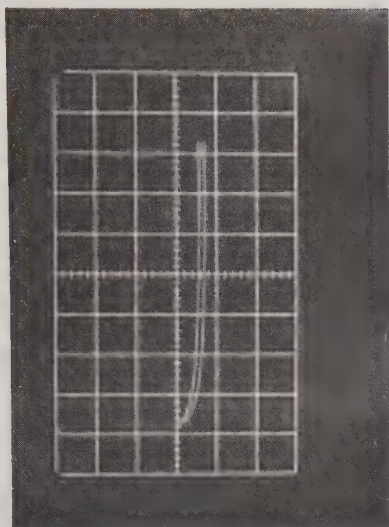


Figure III-1 Al-Al₂O₃-Al
Caractéristiques courant-tension
H : V = 0,5 volt/div
Vert : I = 2 mA/div
sens passant $e l^+$

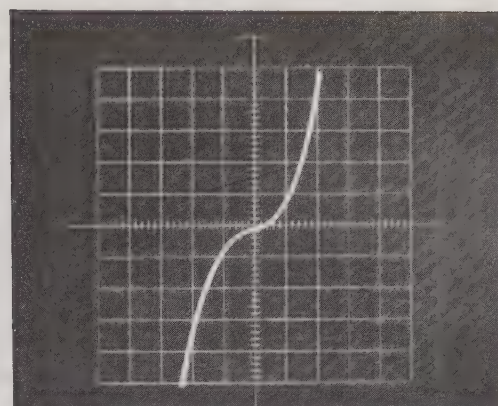


Figure III-2 Al-Al₂O₃-Al
Caractéristiques courant-tension
H : V = 0,5 volt/div
Vert : I = 0,2 mA/div
sens passant $e l^+$

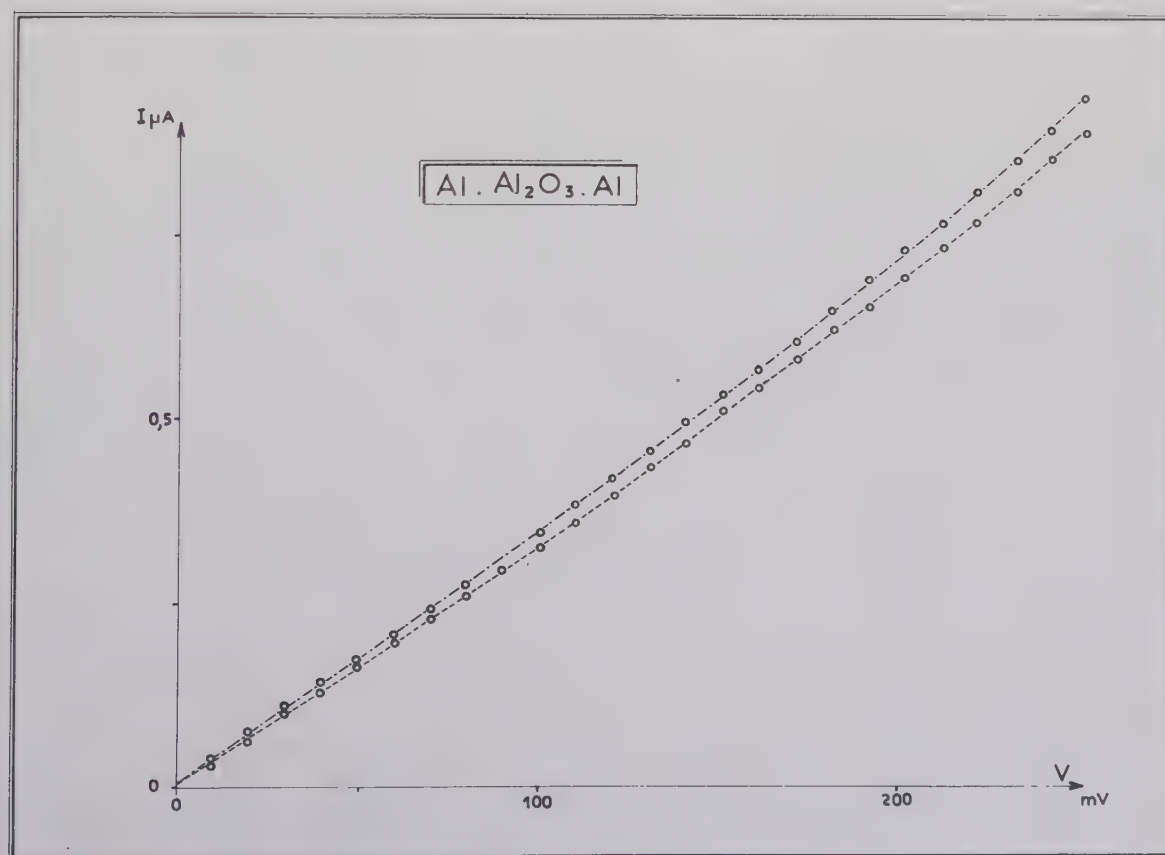


Fig: III 3

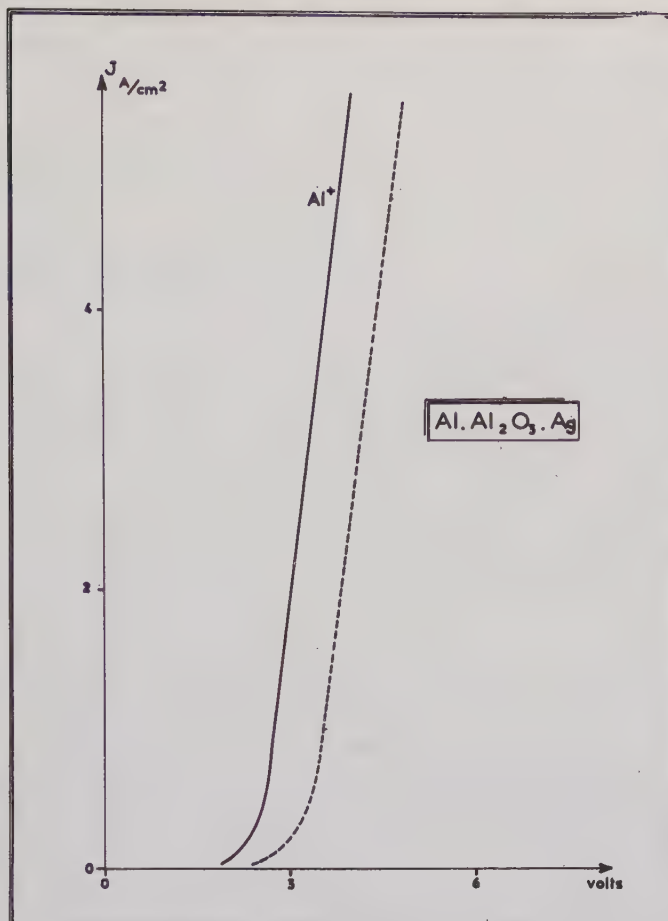
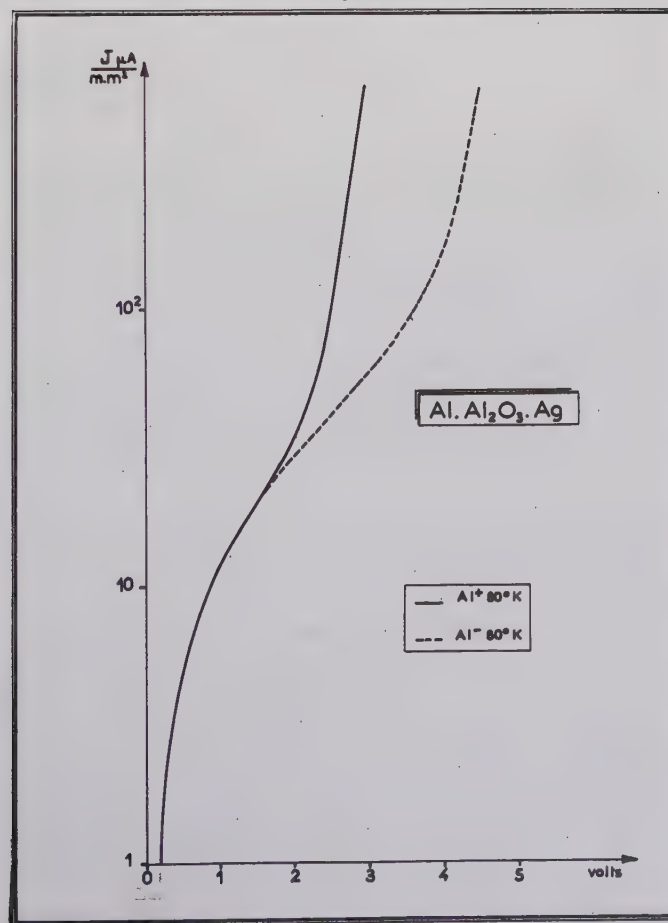


Fig: III.4



III-2-1 Oxydation thermique -

III-2-1-1 Evolution sous tension -

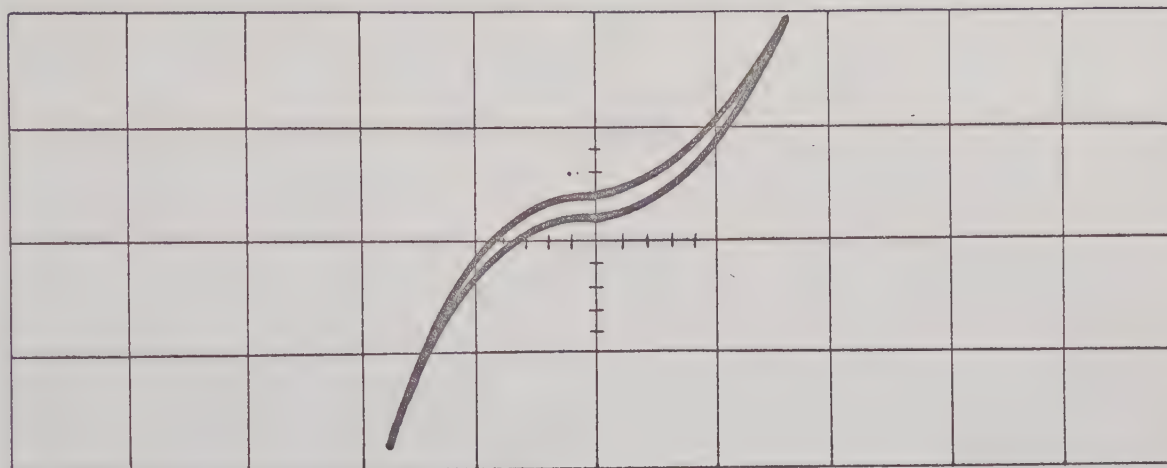
Si on applique à une telle structure une tension continue ou alternative de grande amplitude, supérieure à 1 ou 2 volts suivant les cas, on constate une évolution rapide de l'ensemble de la caractéristique avec augmentation importante de la résistance. La figure III- 6 représente les caractéristiques d'une diode aluminium-alumine-argent avant et après application d'un tel traitement.

Cette évolution est indépendante de la polarité de la tension appliquée et ne dépend pour un échantillon donné que de l'amplitude du courant électrique. Elle peut être attribuée à priori, soit à un claquage progressif de points de moindre épaisseur dans la couche d'oxyde, soit à une modification de la forme de la barrière de potentiel par migration d'ions ou d'ilots métalliques aux interfaces métal-isolant.

III-2-1-2 Evolution dans le temps -

Elle est illustrée par les caractéristiques des figures III- 7 et III- 8 correspondant respectivement à des évaporations en vide classique et en ultra-vide. Le courant obtenu sous tension constante est divisé par un coefficient voisin de 100 au bout d'une période de 2 mois. Il ne semble pas qu'il y ait de tendance marquée à une limitation dans la croissance de la résistance. Les tensions appliquées sont volontairement limitées à de faibles valeurs pour en minimiser les effets.

Bien que la capacité du système reste constante, il était a priori tentant d'attribuer cette évolution à une augmentation progressive de la couche d'oxyde sous l'influence de l'atmosphère ambiante. Nous avons donc procédé à divers essais d'isolement des échantillons soit en les maintenant sous vide, soit en les protégeant avec divers vernis aux silicones. Toutes ces tentatives se sont avérées infructueuses et les résultats obtenus par oxydation anodique confirment a



Caractéristique courant/tension . ordonnée $20\mu\text{A}/\text{div.}$
. abscisse $0,5\text{V}/\text{div.}$

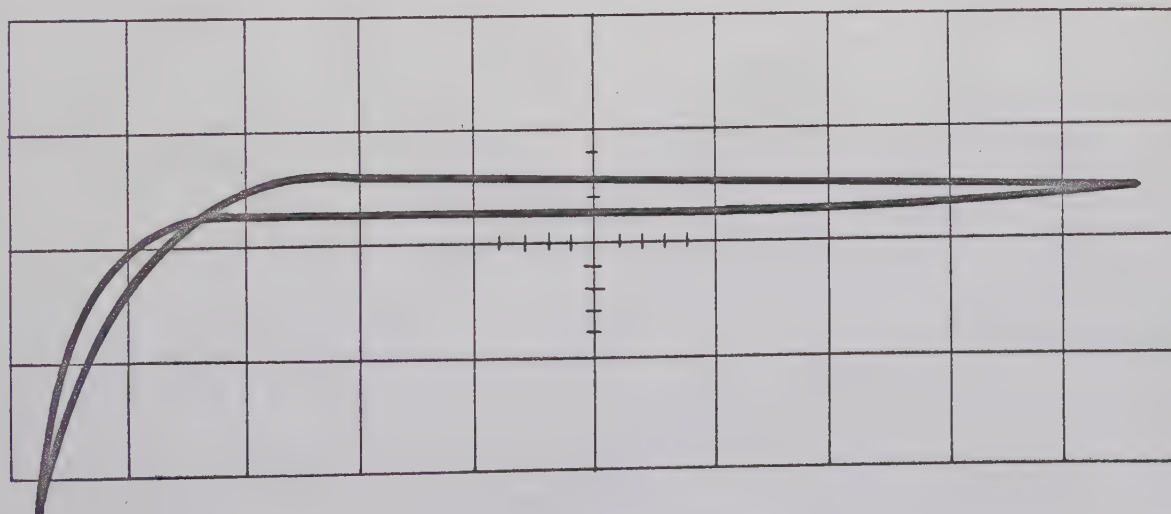


Fig : III 6

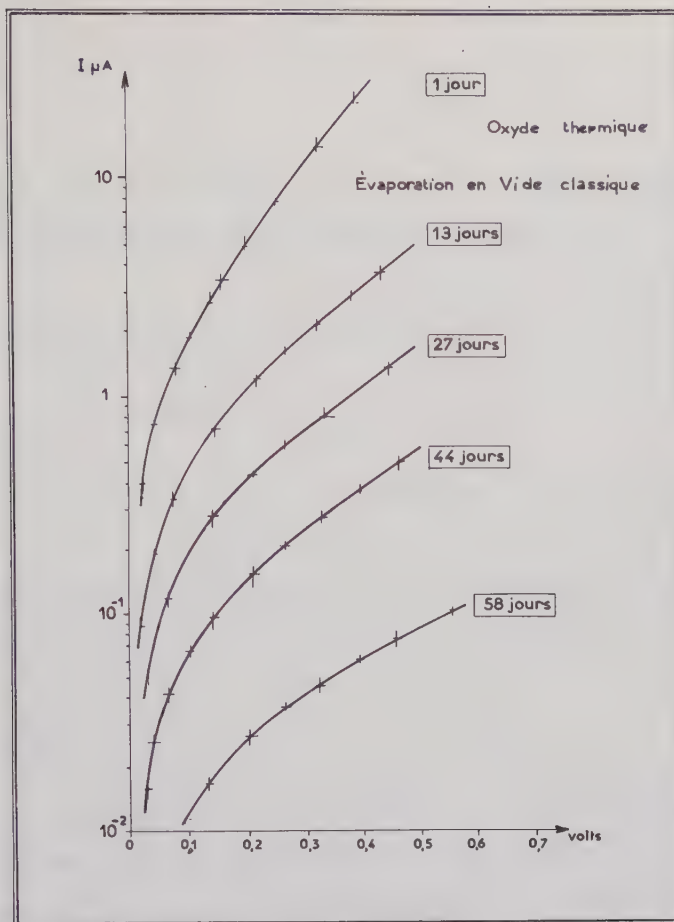


Fig: III 7

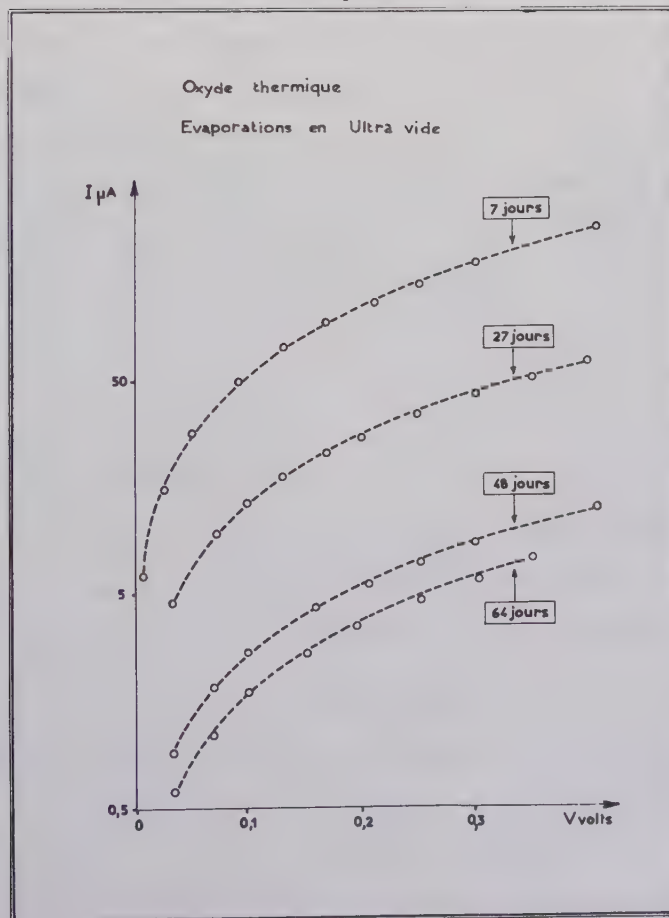


Fig: III 8

posteriori que cette évolution est due à une modification interne de la structure indépendante des agents extérieurs.

III-2-2 Oxydation anodique en plasma -

III-2-2-1 Vide classique -

Les résultats sont représentés par les points expérimentaux de la figure III- 9 . Comme on le voit, l'évolution persiste mais est nettement moins rapide puisque la valeur du courant sous tension constante est simplement divisée par 2 au bout d'une période d'un mois.

III-2-2-2 Ultra-vide -

Les clichés III- 10 et III- 11 des caractéristiques d'une diode aluminium-alumine-aluminium relevées juste après la sortie de l'évaporateur et 15 jours plus tard montrent que toute évolution a disparu. Cette stabilité est obtenue bien que la contre-électrode n'ait qu'une épaisseur voisine d'une centaine d'Å et que l'on n'ait pris aucune précaution spéciale contre l'action de l'atmosphère ambiante. On peut maintenir dans une telle structure un courant voisin de 10 mA/mm^2 sans obtenir la moindre dérive. La rupture de l'échantillon se produit toujours brutalement avec établissement d'un court-circuit pour des valeurs du champ électrique appliqué comprises entre $5 \cdot 10^6$ et 2 à $3 \cdot 10^7$ volt/cm.

III-2-3) Influence de la température.

Les résultats obtenus avec des diodes préparées en vide classique par oxydation thermique ne sont pas reproductibles et on observe un certain nombre d'anomalies que nous avons déjà décrites (15).

Les résultats des figures III- 12 et III- 13 , relatifs à des structures stables sont bien conformes aux prévisions théoriques.

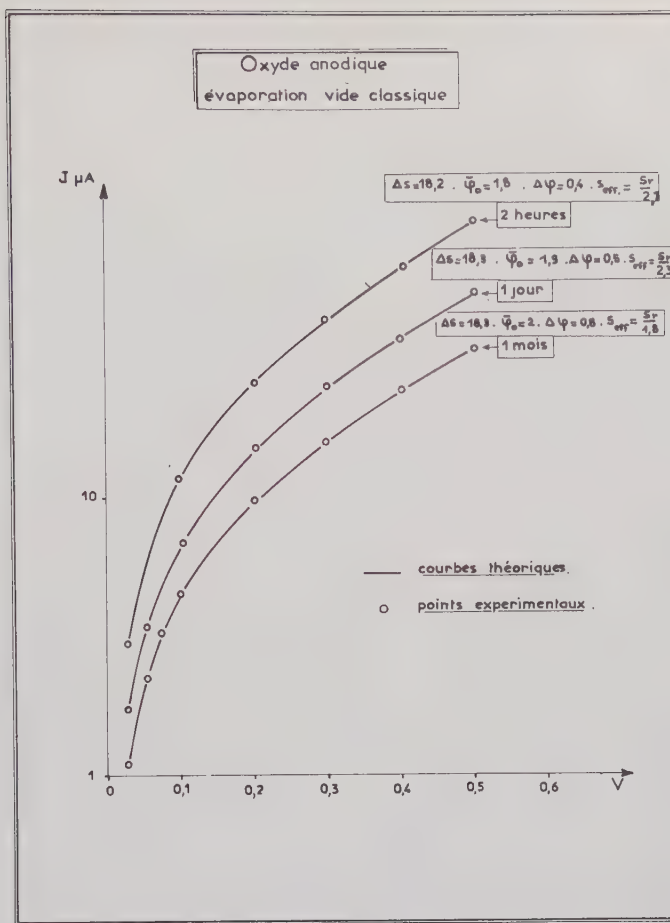


Fig:III.9

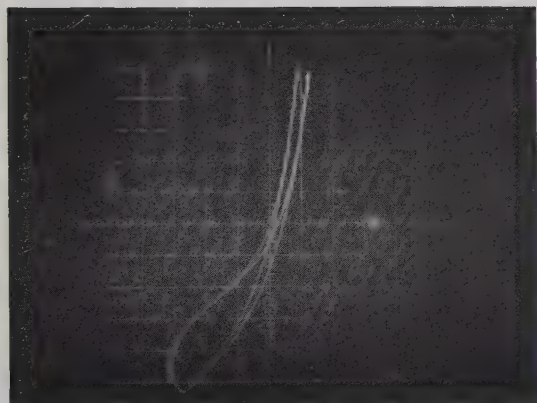


Figure III-10 Al-Al₂O₃-Al

Caractéristiques courant tension

H : 0,2 volt/div

Vert : 10 uA/div

immédiatement après sortie de l'évaporateur
épaisseur contre électrode 100 Å

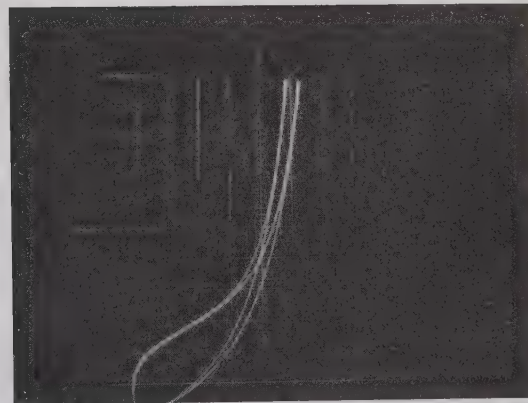


Figure III-11 Al-Al₂O₃-Al

Caractéristiques courant-tension

H : 0,2 volt/div

Vert : 10 uA/div

15 jours plus tard
épaisseur contre-électrode 100 Å

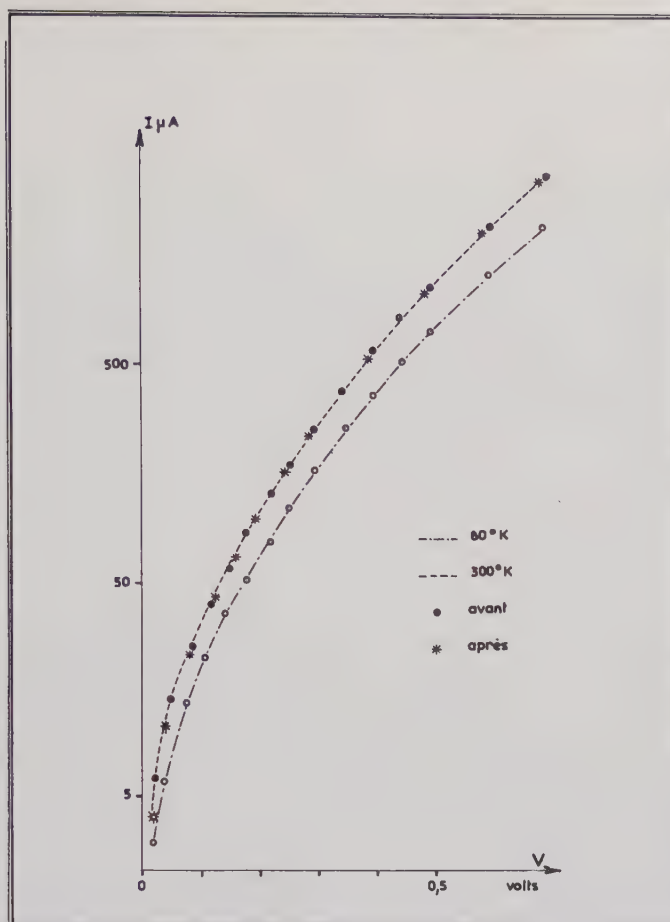


Fig : III 12

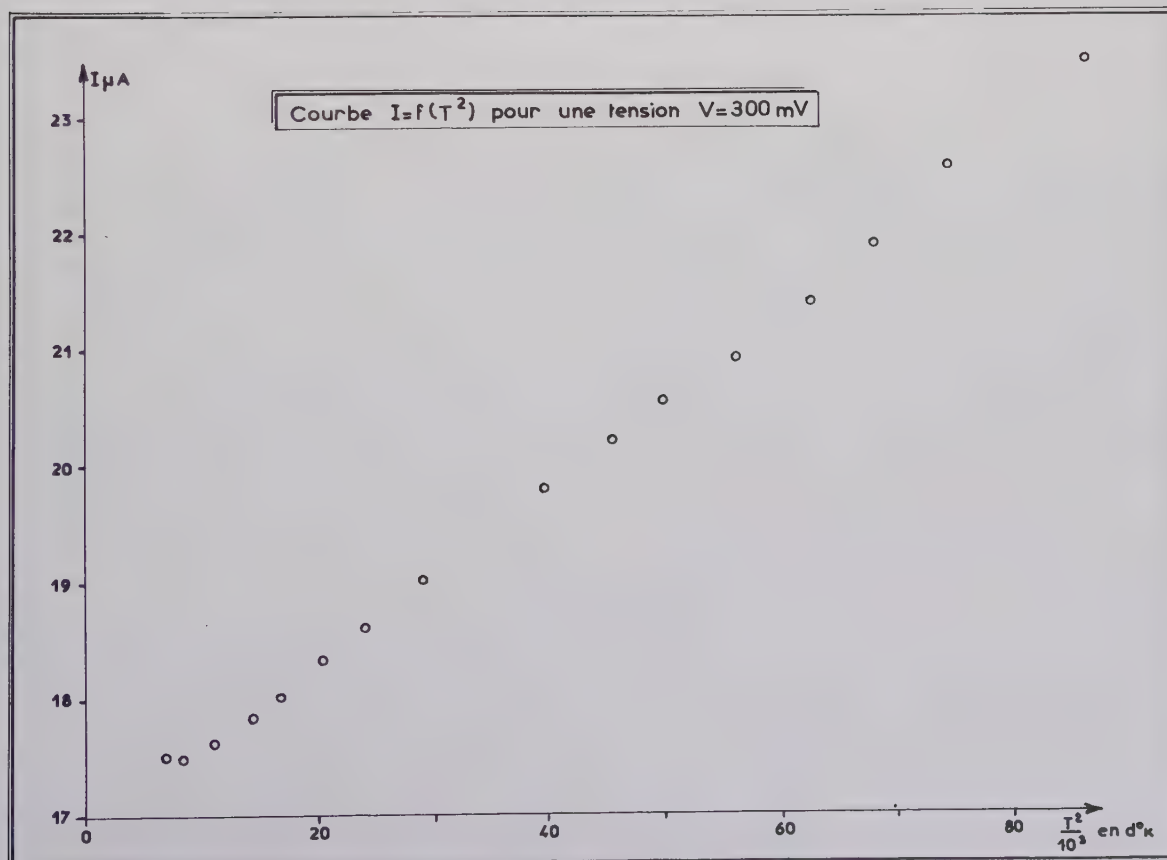


Fig:III. 13

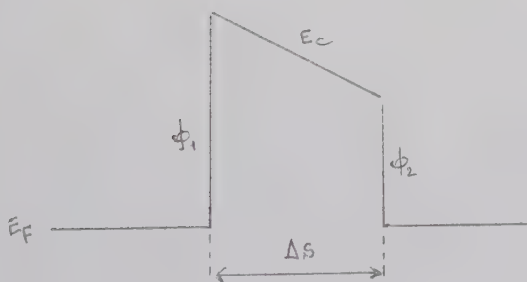
La conductance est une fonction croissante de la température et le courant I sous tension constante est, aux erreurs de mesure près, une fonction linéaire du carré de la température absolue. La variation relative du courant entre la température de l'azote liquide et la température ambiante est seulement de 30 %, ce qui élimine l'hypothèse d'une conduction par effet thermoélectronique.

1) Modèle théorique adopté :

La réalisation pratique des dispositifs que nous avons étudiés s'effectue en évaporant un film d'aluminium, en l'oxydant, puis en évaporant une contre-électrode. L'élaboration de l'alumine fait qu'à priori les deux contacts métal-isolant ne sont pas identiques et que l'on doit considérer une barrière de potentiel $\phi(x)$ asymétrique.

Compte tenu des conditions expérimentales qui se traduisent par un certain nombre d'inhomogénéités transversales ou longitudinales de la couche isolante, il paraît vain de vouloir rechercher un modèle mathématique qui traduise au mieux la forme exacte de la barrière de potentiel réelle. Pour sa simplicité, nous adopterons donc volontairement un modèle trapézoïdal de largeur Δs , de hauteur ϕ_1 à l'interface contre-électrode-oxyde et ϕ_2 du côté de l'électrode oxydée ; nous négligerons de plus l'effet du potentiel image. Nous supposerons en outre que la

masse effective m^* de l'électron dans l'alumine est peu différente de celle de l'électron libre et nous admettrons la validité de l'approximation parabolique suggérée par la relation empirique de Franz (16).



$$\frac{p^2}{2m^*} = (E - E_c) \left\{ 1 + \frac{E - E_c}{E_g} \right\}$$

le gap E_g de l'alumine étant voisin de 8 eV (17).

La figure III-14 représente un réseau de caractéristiques calculées dans cette hypothèse pour les valeurs suivantes des paramètres.

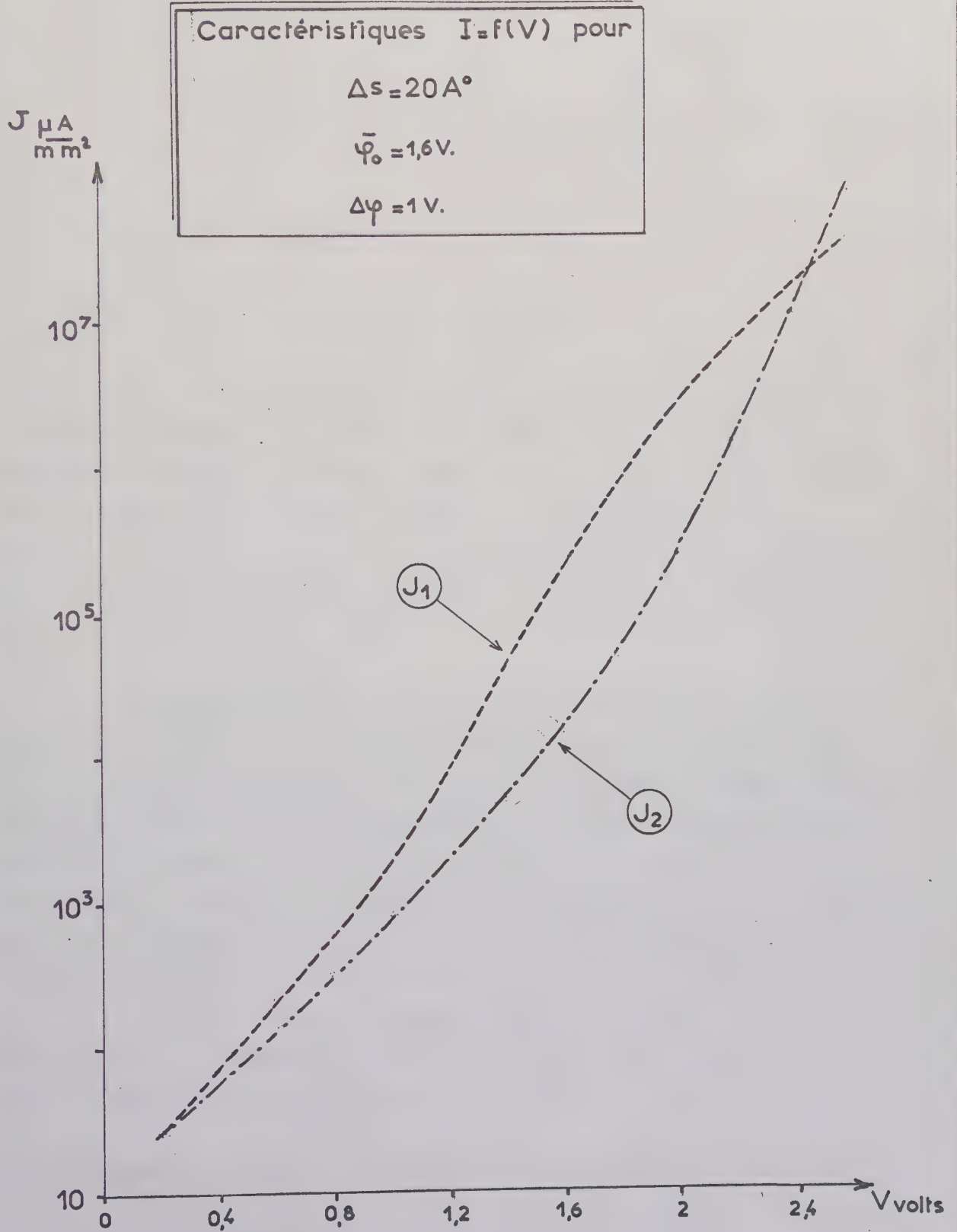


Fig: III.14

$$\bar{\phi}_0 = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} = 1,6 \text{ eV}$$

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = 1 \text{ eV}$$

$$\Delta s = 20 \text{ \AA}$$

Le courant $\bar{J}_1$ correspond à une polarisation positive de l'électrode à potentiel de sortie le plus faible ϕ_2 . Les densités de courant sont exprimées en $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. Cette théorie de SIMMONS-HARTMANN prévoit une asymétrie des caractéristiques ; lorsqu'elles sont tracées dans le même quadrant, elles doivent se couper pour une tension appliquée de 2,45 volts et une densité de courant supérieure à 10 ampères par millimètre carré dans l'exemple choisi .

Les figures III- 15 et III- 16 montrent l'influence des paramètres Δs et $\bar{\phi}_0$ sur la valeur numérique de la densité de courant. Cette densité est divisée par un coefficient 10^3 quand l'épaisseur d'alumine augmente de 5 $\text{\AA}$ et par un coefficient 10 quand la hauteur moyenne de potentiel $\bar{\phi}_0$ augmente de 0,2 eV. La figure III- 17 met en évidence l'influence du paramètre Δs sur la pente des caractéristiques $\ln J = f(V)$. Cette pente est une fonction rapidement croissante de l'épaisseur alors qu'elle est une fonction légèrement décroissante de $\bar{\phi}_0$, (figure III-16) .

La figure III- 18 représente enfin l'influence du paramètre $\Delta\phi$ sur l'asymétrie des caractéristiques. Celle-ci est bien entendu d'autant plus accentuée que la différence $\phi_1 - \phi_2$ est plus grande.

2) Détermination des paramètres de la barrière de potentiel équivalente.

Il ressort de l'ensemble des travaux expérimentaux effectués ces dernières années et de nos propres observations, qu'il est impossible

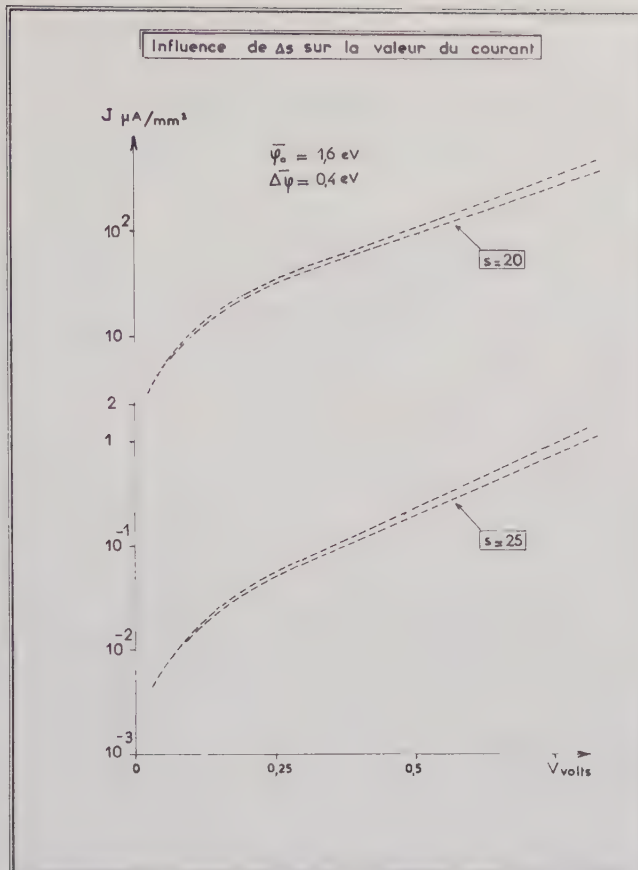


Fig. III.15

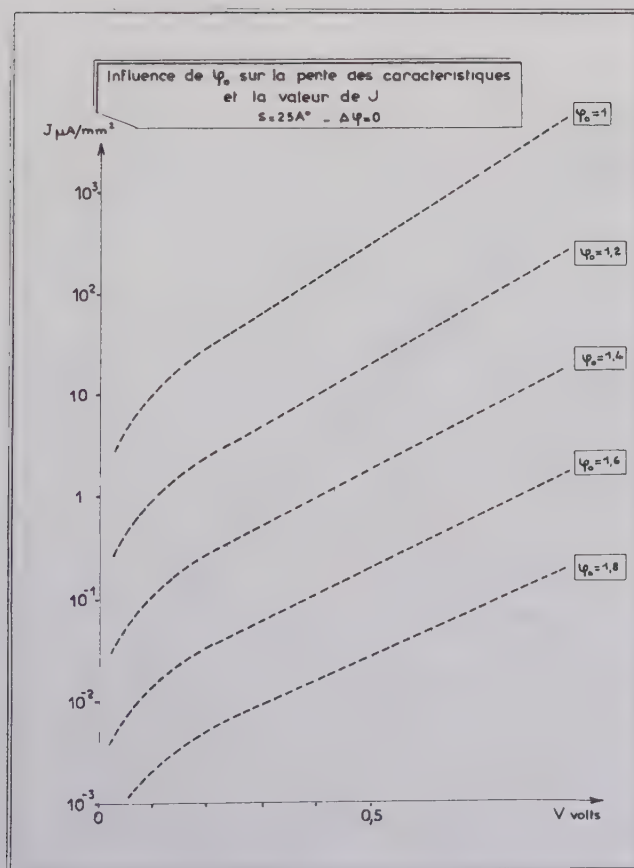


Fig. III.16

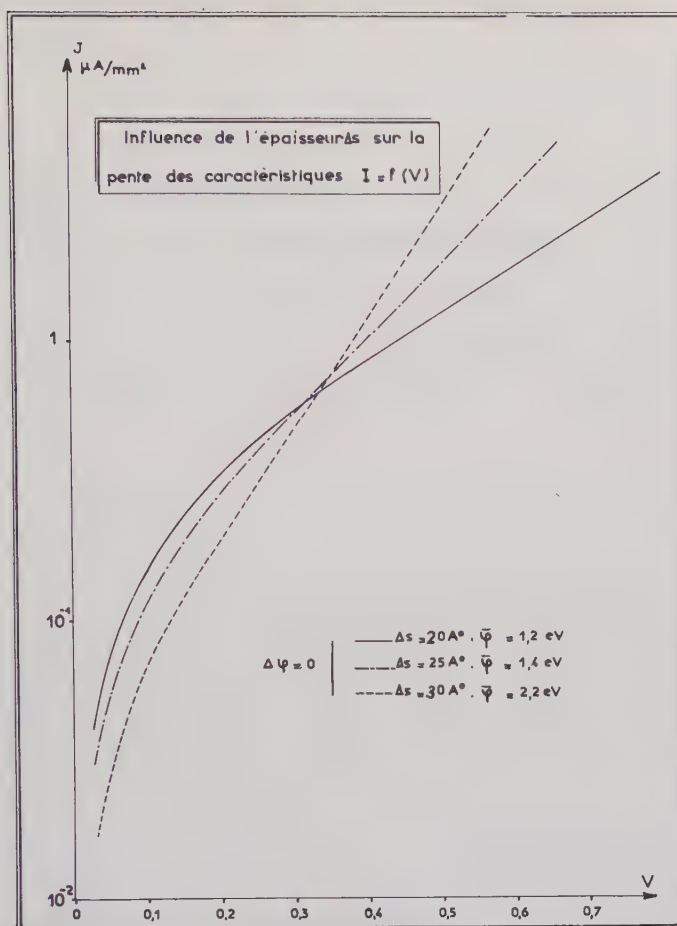


Fig : III.17

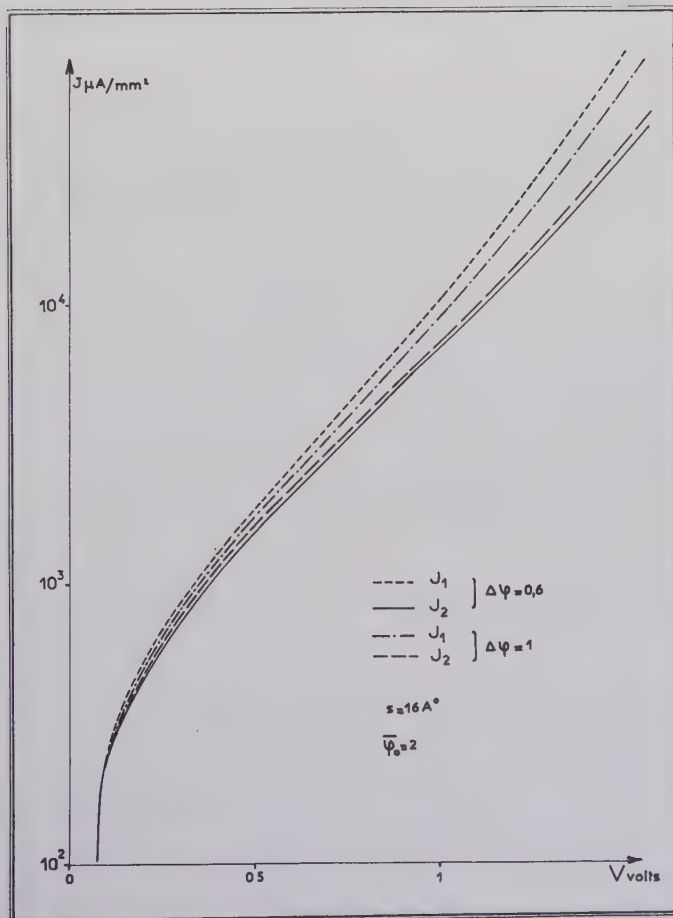


Fig : III.18

d'obtenir un ordre de grandeur satisfaisant pour les densités de courant effectivement mesurées en prenant pour épaisseur Δs de la barrière de potentiel la valeur e déterminée par capacité. Les valeurs de densité de courant ainsi calculées sont considérablement plus faibles que celles effectivement mesurées et on doit admettre une épaisseur de barrière $\Delta s < e$.

Ce fait peut, en principe, résulter de l'existence de points de moindre épaisseur dans les échantillons réalisés puisque la densité de courant est une fonction très rapidement décroissante de l'épaisseur Δs ou, plus vraisemblablement, des erreurs introduites dans la mesure des capacités par la pénétration du champ électrique dans les électrodes ainsi que par l'utilisation de la constante diélectrique relative de l'alumine massif $\epsilon_r = 8$ pour en déduire la valeur de l'épaisseur e (18).

L'épaisseur effective Δs est donc inaccessible à une mesure directe et on doit la considérer comme un paramètre dans le calcul numérique. Il en est de même pour la surface efficace S_{eff} du dispositif qui peut être plus faible que la surface réelle S_r car il se peut que la croissance de l'oxyde ne soit pas absolument uniforme sur une surface de l'ordre de 1 mm^2 ; lorsque l'oxydation a été effectuée en plasma il paraît toutefois peu probable que l'épaisseur d'oxyde présente beaucoup d'irrégularités. Le nombre d'inconnues s'élève donc finalement à quatre :

- potentiel de sortie ϕ_1
- potentiel de sortie ϕ_2
- épaisseur effective Δs
- surface effective S_{eff}

et les seules grandeurs physiques sur lesquelles on peut agir directement sont la tension V et la température T .

La détermination des quatre paramètres ci-dessus se fait de la manière suivante :

1° On construit un réseau de caractéristiques théoriques en attribuant à Δs , $\bar{\phi}_0$ et $\Delta\phi$ des valeurs arbitraires, ce qui impose la forme de la courbe et le décalage entre les valeurs de J_1 et J_2 .

2° On superpose à ce réseau de caractéristiques théoriques la courbe expérimentale $J_{Sr} = f(V)$ jusqu'à obtenir le meilleur accord possible; ceci nécessite toujours une translation parallèle à l'axe des J de la courbe expérimentale et détermine le rapport $\frac{S_{eff}}{S_{réelle}}$.

Résultats

2-1) Ultravide et oxydation anodique

Sur la figure III-19 sont portées en traits continus les caractéristiques calculées grâce à la théorie de Simmons-Hartmann et les résultats expérimentaux moyens d'une série de 20 échantillons Argent-Alumine-Aluminium dont l'épaisseur déduite des mesures de capacité est égale à 33 Å.

Cet accord très satisfaisant a été obtenu avec une épaisseur de barrière effective $\Delta s = 18,3 \text{ Å}$, et des potentiels de sortie ϕ_1 pour la contre électrode et ϕ_2 pour l'électrode égaux respectivement à 2,4 eV et 1,6 eV.

Ag- Al_2O_3 : $\phi_1 = 2,4 \text{ eV}$

Al- Al_2O_3 : $\phi_2 = 1,6 \text{ eV}$

L'accord sur les valeurs numériques a été obtenu en considérant que la surface efficace du dispositif S_{eff} était simplement égale au dixième de la surface réelle.

$$S_{eff} = \frac{S_{réelle}}{10}$$

Ce rapport 10 entre la surface réelle et la surface effective ne peut pas rendre compte de la différence entre l'épaisseur e et l'épaisseur de la barrière équivalente Δs : $e - \Delta s \approx 17 \text{ Å}$.

En effet, une telle différence d'épaisseur entrainerait un rapport $\frac{S_r}{S_{eff}} > 10^9$.

Le courant maximum mesuré sur un échantillon de 1 mm^2 est égal à 10 mA et il est impossible d'admettre que l'existence de points de moindre épaisseur puisse se traduire par des densités locales de courant de 10^{10} ampères par mm^2 . On doit donc en conclure qu'une mesure de capacité est impropre à la détermination de l'épaisseur effective. Ce rapport 2 entre e et Δs est en bon accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs sur de l'alumine thermique.

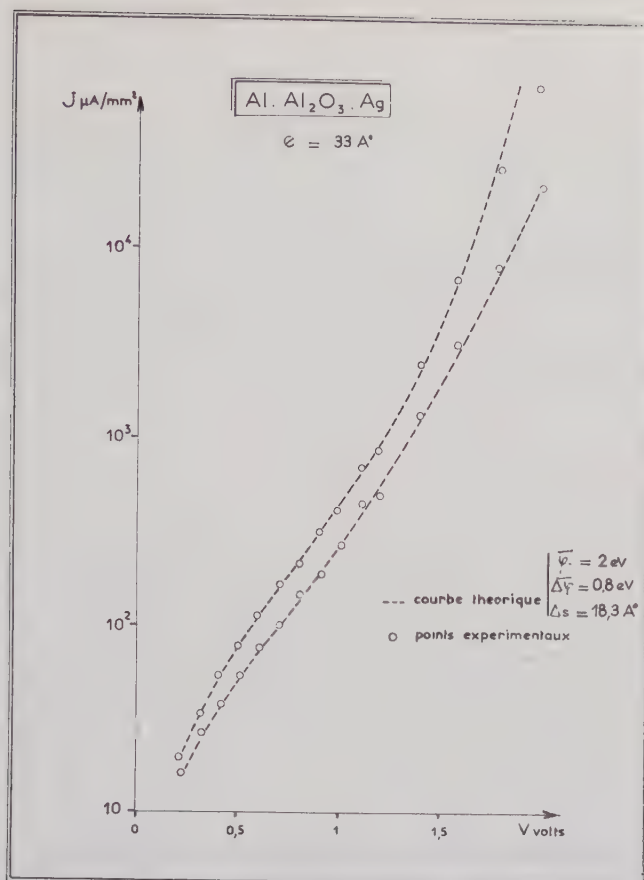


Fig: III 19

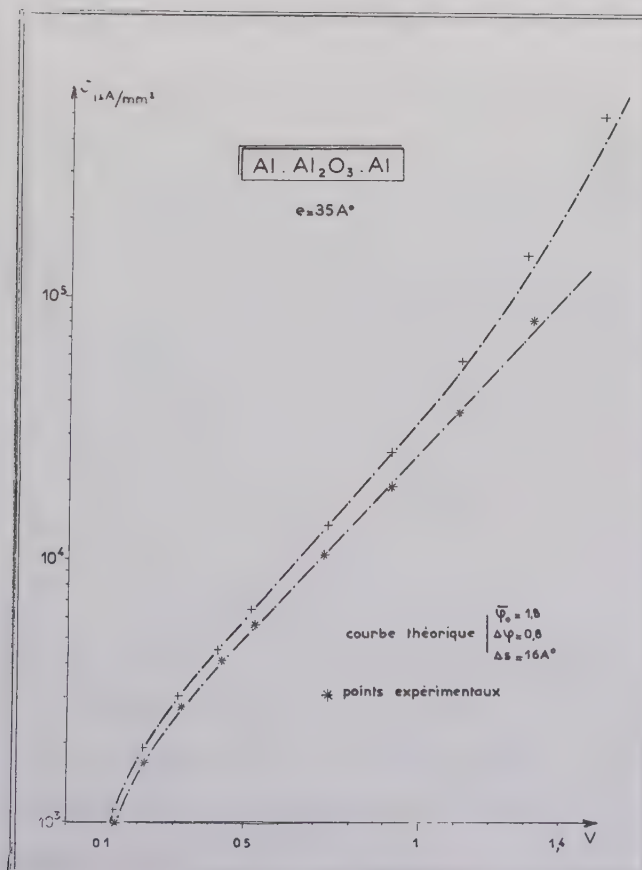


Fig:III 20

L'homogénéité relative d'épaisseur de ces structures nous paraît d'ailleurs confirmée par leur excellente stabilité et la reproductibilité des résultats difficilement attribuables à une loi de hasard.

La figure III-20 représente les résultats obtenus sur une structure moyenne aluminium-alumine-aluminium.

L'épaisseur par capacité est ici de $35 \text{ \AA}^\circ$ et le meilleur accord est obtenu avec

$$\Delta s = 16 \text{ \AA}^\circ$$

$$\bar{\phi}_0 = \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} = 1,8 \text{ eV}$$

$$\Delta\phi = 0,8 \text{ eV}$$

$$S_{\text{eff}} = \frac{S_r}{15}$$

soit pour les potentiels de sortie Aluminium-Alumine

- côté électrode oxydée : $\phi_2 = 1,4 \text{ eV}$

- côté contre électrode : $\phi_1 = 2,2 \text{ eV}$

Sur les figures III-21 et III-22, nous avons tracé les courbes théoriques obtenues en faisant varier dans le premier cas le potentiel moyen $\bar{\phi}_0$ de $0,4 \text{ eV}$ et dans le second l'épaisseur Δs de $1 \text{ \AA}^\circ$. On peut noter la sensibilité de cet accord en ce qui concerne la détermination des paramètres ϕ_1 , ϕ_2 et Δs , mais il faut bien remarquer que cette sensibilité n'est atteinte que parce qu'on peut explorer les caractéristiques sur un domaine étendu de tensions appliquées sans en modifier l'allure.

Comme dans le cas précédent, l'épaisseur de la barrière équivalente est environ moitié de celle déterminée par capacité.

2-1-2 Influence de la température

Ayant réalisé l'accord entre les caractéristiques calculées et mesurées à la température de l'azote liquide, il est intéressant de vérifier si cet accord se conserve quand on fait passer la température à 300°K , c'est à dire de vérifier si on peut considérer la barrière équivalente comme indéformable.

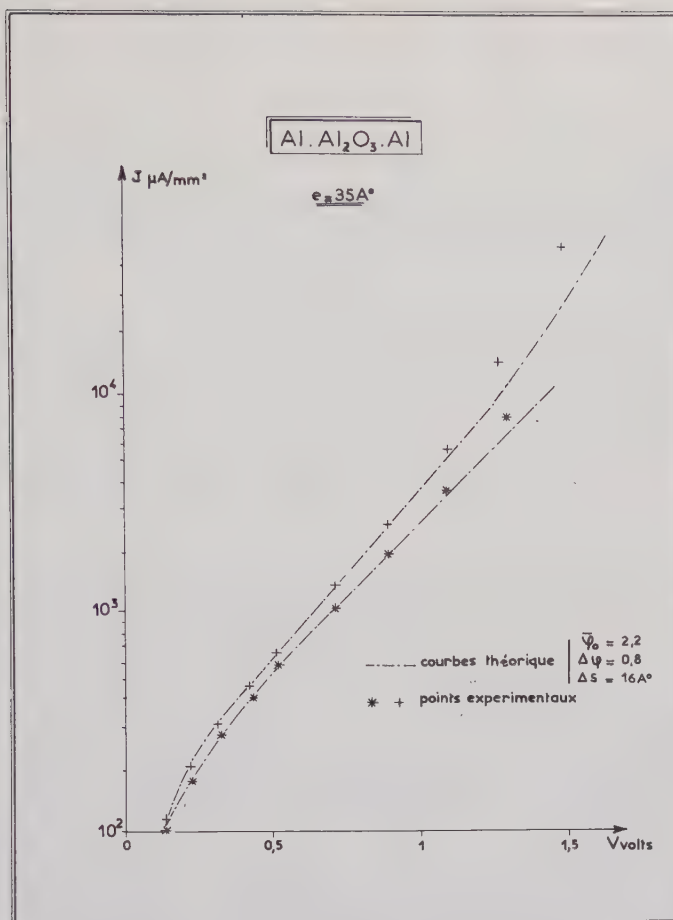


Fig : III. 21

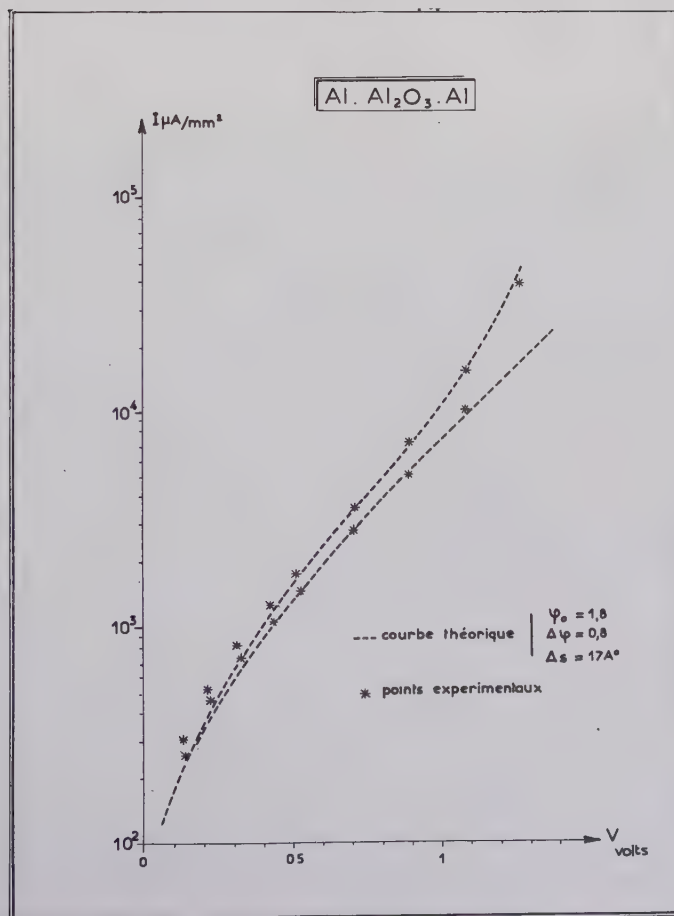


Fig : III. 22

Les résultats de la figure III-23 montrent que tel n'est pas le cas et que la croissance du courant entre la température de l'azote liquide et la température ambiante est 3 à 4 fois plus importante que ne le laisse prévoir le calcul.

L'ajustement à 77°K ayant été obtenu avec les valeurs $\Delta s = 20$ et $\bar{\phi}_0 = 1,98$ on obtient à nouveau un très bon accord à la température ambiante avec $\Delta s = 20$ et $\bar{\phi}_0 = 1,95$ c'est à dire qu'il faut admettre une légère décroissance du potentiel moyen $\bar{\phi}_0$.

2-2 Alumine obtenue par oxydation thermique de couches évaporées en vide classique - Evolution dans le temps

Pour pouvoir observer cette évolution, nous avons volontairement limité les tensions appliquées à une valeur voisine de 0,4 à 0,5 Volt, ce qui multiplie les possibilités d'accord entre courbes expérimentales et courbes théoriques.

Néanmoins on peut constater sur la figure III-7 que quelle que soit la valeur de la différence de potentiel appliquée la pente de la caractéristique $\ln J = f(V)$ décroît au fur et à mesure du vieillissement des échantillons.

Comme cette pente est une fonction croissante de l'épaisseur Δs et une fonction décroissante du potentiel $\bar{\phi}_0$, on doit donc conclure soit à une diminution de l'épaisseur de la barrière équivalente, soit à une augmentation de sa hauteur moyenne. Ce changement de pente interdit un accord entre les résultats expérimentaux et la théorie de l'effet tunnel en admettant simplement que la diminution du courant est due à une oxydation progressive de l'électrode avec modification corrélative de la surface efficace par disparition d'un certain nombre de points de moindre épaisseur.

Dans le tableau III-1 sont assemblées les valeurs des paramètres qui permettent d'obtenir le meilleur accord avec les résultats de la figure III-7.

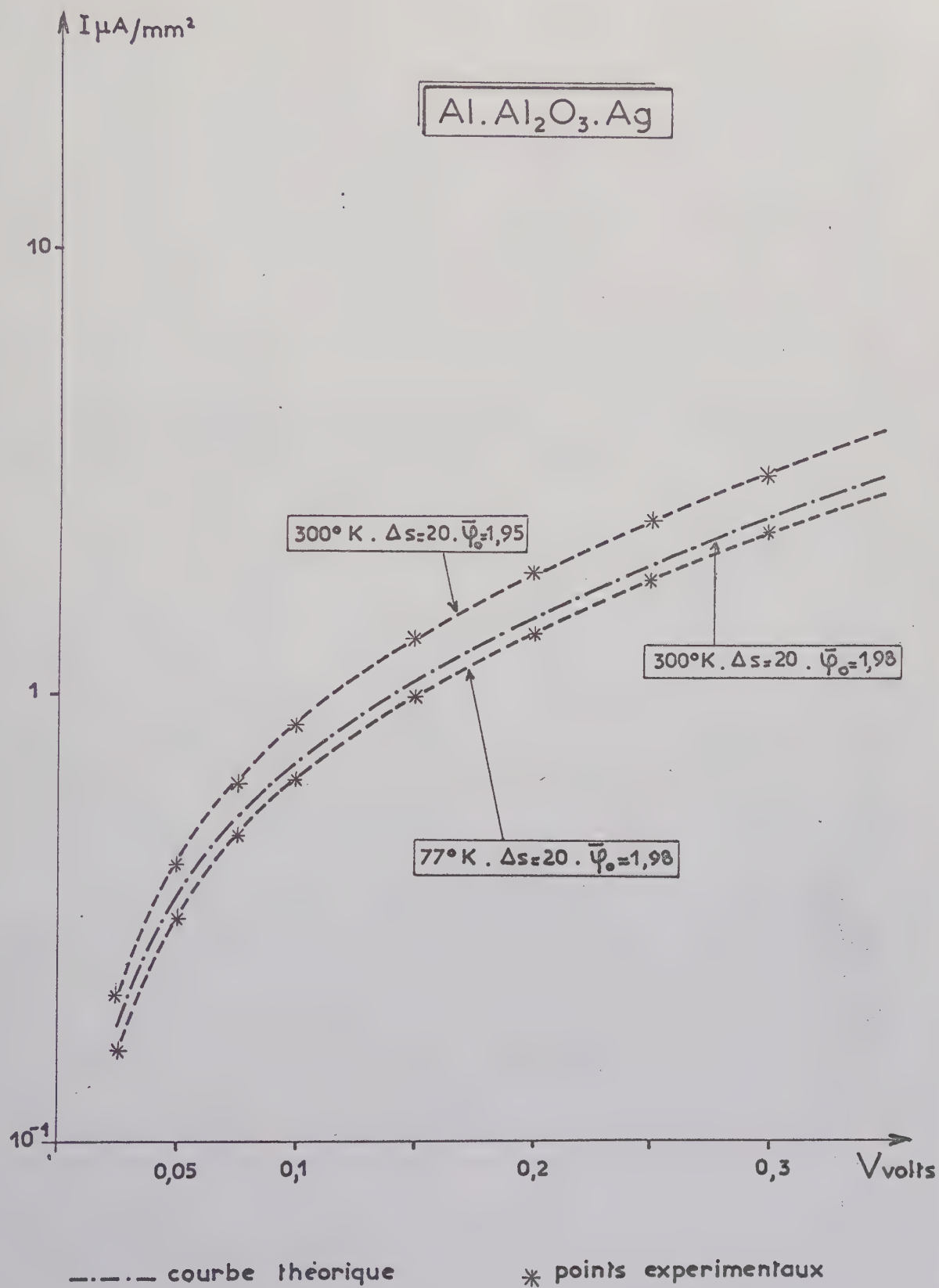


Fig: III.23

TABLEAU III-1

Age	Δs	$\bar{\phi}_O$	$\Delta \phi$	S_{eff}/S_r
1 jour	27	1,01	0,6	1
13 jours	21	1,86	0,6	1
24 jours	21	1,98	0,5	1
44 jours	21	2,12	0,4	1
58 jours	19	2,92	0,5	1

Nous tenons d'ailleurs à souligner que cette détermination n'est pas unique et que l'on aurait aussi bien pu adopter les valeurs du tableau III-2 :

TABLEAU III-2

Age	Δs	$\bar{\phi}_O$	$\Delta \phi$	S_{eff}/S_r
1 jour	27	1	0,5	1/1,35
13 jours	21	1,6	0,6	1/7,5
27 jours	20	1,8	0,6	1/13,5
44 jours	19	2	1	1/43
58 jours	18	2,4	1	1/100

Une telle évolution avec augmentation de hauteur de barrière apparente et diminution de son épaisseur, dans le cas d'une évaporation en vide classique et d'une oxydation thermique, peut être attribuée au fait que les deux films métalliques contiennent d'importantes inclusions d'oxyde et des molécules de gaz résiduels; le réarrangement des couches qui se produit avec le temps, et la migration des inclusions pourrait conduire à une structure mieux délimitée, avec une épaisseur moyenne d'oxyde plus faible.

2-3 - Alumine obtenue par oxydation thermique de films évaporés en ultravide fig. III-8

Cette fois la pente des caractéristiques $\ln J = f(V)$ ne change pas sensiblement et on peut expliquer la diminution du courant par une augmentation progressive de l'épaisseur équivalente Δs avec diminution de la surface efficace (Tableau III-3).

TABEAU III-3

Age	Δs	$\bar{\phi}_0$	S_{eff}/S_r
7 jours	16	2,1	1/4,4
27 jours	17	2,01	1/4,3
48 jours	17	2,01	1/22
64 jours	17	2,01	1/37

Nous ne pensons pas qu'il faille vouloir attribuer trop de signification physique à ces chiffres. En effet pour chacune des courbes ci-dessus, nous avons pu trouver au moins 6 à 7 valeurs différentes de Δs et ϕ_0 donnant un accord satisfaisant.

A titre d'exemple nous avons assemblé dans le tableau les valeurs des paramètres qui rendent compte de la caractéristique relevée le 27ème jour.

TABEAU III-4

Δs	16	16	16	16	17	17	17
$\bar{\phi}_0$	2,56	2,4	2,2	2	2,2	2	1,8
S_{eff}/S_r	1	1/2,2	1/6,2	1/18	1/1,32	1/4,3	1,15

Conclusions -

Le fait que le mécanisme responsable de la conduction électrique des structures aluminium-alumine-aluminium et aluminium-alumine-argent que nous avons étudiées soit l'effet tunnel nous paraît établi par la faible variation de la conductivité avec la température.

La théorie de SIMMONS-HARTMANN et le modèle simple d'une barrière de potentiel trapézoïdale rendent compte d'une manière satisfaisante de nos résultats expérimentaux. L'accord n'est toutefois possible, dans l'hypothèse $\frac{m^*}{m} \simeq 1$, qu'avec un rapport $\frac{e}{\Delta s}$ de l'ordre de 2 entre l'épaisseur déduite par capacité et l'épaisseur effective et en considérant que la surface efficace est toujours inférieure à la surface réelle. Pour rendre compte des variations avec la température, il est nécessaire d'admettre que la hauteur moyenne de la barrière équivalente croît de 0,05 volts environ entre la température ambiante et la température de l'azote liquide.

L'étude des structures stables dans lesquelles l'alumine est obtenue par oxydation en plasma d'oxygène sec de couches évaporées sous ultravide nous permet d'attribuer les valeurs suivantes aux potentiels de sortie métal-alumine :

Elect. Al-Alumine : $\phi_2 = 1,5$ eV

Ctre Elect Al-Alumine : $\phi_1 = 2,2$ eV

Argent-Alumine : $\phi_1 = 2,4$ eV

La détermination de ces paramètres pour un modèle de barrière donné n'est unique que si l'on peut explorer un domaine étendu de différences de potentiel sans altération des caractéristiques du dispositif.

Cette nécessité et le développement simultané des analyses théoriques et des acquisitions expérimentales expliquent selon nous la grande diversité des résultats publiés sur les valeurs des travaux

de sortie aux interfaces aluminium-alumine qui varient de 0,35 à 4,2 eV (19) à (32).

Pour notre part, il ne nous a été possible d'obtenir des résultats reproductibles et une caractérisation unique de la barrière de potentiel équivalente, qu'après une très longue mise au point technologique des méthodes d'évaporation et d'oxydation. Ayant réussi à obtenir des constituants bien définis il devenait possible d'atteindre directement des potentiels de sortie aux interfaces métal-alumine par l'étude du phénomène de photoconduction qui fait l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

DEUXIEME PARTIE

PHOTOCONDUCTION DANS LES STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL

CHAPITRE - IV -

~~~~~

#### HISTORIQUE

---

L'apparition d'un courant photoélectrique sous l'influence d'une radiation lumineuse dans des structures du type métal-oxyde-électrolyte ou métal-oxyde-métal a été décrite dès 1954 par L. YOUNG (33) qui l'attribuait à la génération de porteurs dans le volume de la couche isolante.

La persistance de cet effet dans des épaisseurs d'oxyde de quelques dizaines d'Å seulement, parfaitement transparentes aux radiations lumineuses, a conduit K.L. CHOPRA et L.C. BOBB en 1963 (34) à remplacer cette hypothèse par celle d'une génération dans les électrodes métalliques suivie d'un phénomène de transport dans le volume de l'isolant. Ce transfert d'électrons dans l'oxyde peut se faire grâce à l'existence d'un champ électrique, d'un gradient de concentration, ou encore au détriment de l'énergie cinétique initiale.

Dans tous les cas, on est en présence d'une émission photoélectrique analogue à l'émission dans le vide. L'interprétation est compliquée par le rôle antagoniste des deux électrodes et subordonnée à la compréhension intime des mécanismes de transport dans l'isolant.

L'existence d'un champ électrique interne en l'absence de différence de potentiel appliquée de l'extérieur entre les électrodes, provient de la différence de nature des deux contacts métal-isolant.





Cette asymétrie peut résulter de la nature chimique des deux électrodes ou de l'existence de zones de transition engendrées lors de la croissance de la couche d'oxyde (14) et (24).

La difficulté d'injecter des porteurs dans un isolant fait, qu'à notre connaissance tout au moins, on ne sait que peu de choses sur les mécanismes de transport des électrons dans ces matériaux et sur la nature et l'importance des interactions qui les régissent.

En 1964 R.E COLLINS et L.W. DAVIES (26) qui étudiaient les caractéristiques d'émission d'une triode à cathode froide avec émetteur du type  $Al-Al_2O_3-Al$  ont conclu qu'il fallait associer à la propagation des électrons dans l'alumine une longueur d'atténuation en énergie de l'ordre de  $5 \text{ \AA}^\circ$  seulement.

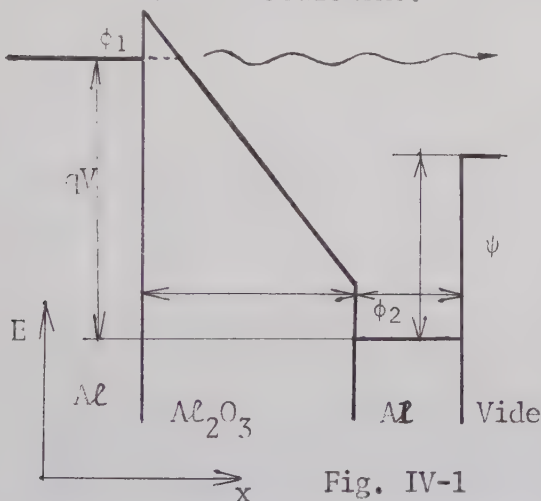


Fig. IV-1

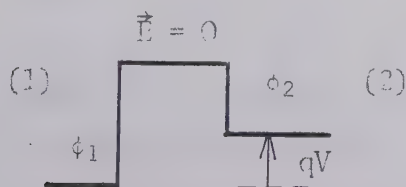
Leur interprétation est basée sur un modèle d'émetteur à effet tunnel, dont la réalité est aujourd'hui encore fortement discutée (35) et sur des mécanismes de chocs inélastiques assez difficiles à priori à concevoir dans un isolant.

S'appuyant sur ce résultat divers auteurs (36) (37) (38) (39) ont expliqué l'effet photovoltaïque des

structures métal-isolant-métal en admettant que seuls les électrons entraînés par le champ électrique participaient effectivement à la conduction avec la relation habituelle entre la vitesse moyenne de déplacement  $\vec{v}$ , l'intensité du champ électrique  $\vec{E}$  et la mobilité  $\mu$ :

$$\vec{v} = \mu \vec{E}$$

Dans cette hypothèse le sens du courant photoélectrique doit être indépendant de l'éclairement respectif des deux électrodes et de l'énergie excitatrice,  $h\nu$



L'annulation du champ électrique entraînant celle du courant doit se produire quand on applique à la structure une différence de potentiel égale au quotient de la différence



des travaux de sortie  $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$  par la charge élémentaire  $-q$

$V = - \frac{\phi_1 - \phi_2}{q}$  . Ce quotient doit aussi être égal à la valeur de la tension photovoltaïque recueillie sur un électromètre à très forte impédance d'entrée.

Or nous avons fait les constatations expérimentales suivantes :

- 1) Le sens du courant photoélectrique est fonction du sens de la lumière incidente, de l'énergie excitatrice  $h\nu$  , et il est souvent inverse du sens prévu à partir des valeurs des travaux de sortie.
- 2) La tension d'annulation du courant photoélectrique est fonction de  $h\nu$  et de l'épaisseur des lames métalliques.
- 3) L'amplitude de la tension photovoltaïque est fonction de la longueur d'onde et de l'intensité de la radiation lumineuse incidente. Pour un échantillon donné elle peut varier de 0,1 à 0,9 volts par exemple suivant les conditions d'excitation.

Des résultats expérimentaux analogues ont d'ailleurs été mentionnés par d'autres auteurs (40) , sans qu'ils en tirent de conclusions.

Pour expliquer ces résultats nous avons donc émis l'hypothèse (41)( 31) d'une contribution au photocourant, des électrons engendrés dans l'une et l'autre des lames métalliques en leur attribuant simplement des probabilités différentes de **transfert** dans l'isolant.

La théorie de l'effet photoélectrique des métaux, que nous résumons dans le chapitre V , est encore aujourd'hui l'objet de nombreuses discussions. Elle permet de relier le nombre d'électrons émis par unité de surface d'un métal à l'intensité lumineuse absorbée en chaque point de celui-ci. Dans le chapitre VI nous exposerons le calcul de cette intensité lumineuse absorbée dans les électrodes d'une structure métal-isolant-métal, nous discuterons le problème du transport des porteurs dans l'oxyde et l'appliquerons au calcul du courant photoélectrique résultant.

Dans les chapitres VII et VIII nous exposerons l'essentiel des techniques expérimentales, nos principaux résultats et l'interprétation que nous en proposons.



## CHAPITRE - V -



### EMISSION PHOTOELECTRIQUE DES METAUX



#### V-1 - Généralités -

Connu depuis le siècle dernier (42) l'effet photoélectrique nécessite pour son interprétation la description quantique des interactions entre le photon incident, l'électron, et le solide.

Comme l'ont souligné de nombreux auteurs (43) (44) (45) (46) (47), on peut décomposer le mécanisme de l'émission photoélectrique en deux processus principaux qui sont :

- 1) L'excitation d'un électron du solide consécutive à l'absorption du photon, que l'on désigne sous le nom de "photoexcitation".
- 2) La propagation de l'électron excité dans le solide et sa transmission à travers la surface.

La théorie de la photoexcitation fait partie de la théorie de l'absorption optique du solide et ne peut de ce fait être traitée en toute rigueur que dans le cadre du problème à N corps.

Les règles de sélection relatives à la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans un processus de choc

$$(V-1-1) \quad E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} + h\nu \quad \vec{E}_{\vec{k}} \text{ et } \vec{k} \text{ énergie et quantité de mouvement avant excitation.}$$

$$(V-1-2) \quad \vec{E} = \vec{k} + \vec{k}_{\lambda} \quad E_{\vec{k}} \text{ et } \vec{k} \text{ énergie et quantité de mouvement après excitation.}$$

$h\nu$  et  $k_{\lambda}$  énergie et impulsion du photon, permettant quand on considère l'électron comme une particule individuelle de faire la distinction entre transitions directes  $\vec{k}' = \vec{k}$  et transitions indirectes  $\vec{k}' \neq \vec{k}_e$ .





Dans la région spectrale qui nous intéresse, visible et proche ultra-violet, l'impulsion du photon est très faible; la seule action mutuelle possible entre un électron et un photon est un effet Compton qui se traduit par une augmentation infiniment petite de l'énergie de l'électron.

Pour qu'une absorption complète du photon soit possible il faut donc la coopération d'un troisième partenaire qui intervienne dans le bilan de l'impulsion et ce troisième partenaire ne peut être que **le solide**.

Cette intervention peut résulter :

- 1) De la variation de l'énergie potentielle à la surface du métal : dans ce cas on dira qu'on est en présence d'un effet de surface.
- 2) De la périodicité du potentiel à l'intérieur du cristal (réflexion de BRAGG).
- 3) Des perturbations apportées à la périodicité du potentiel par des défauts de tous ordres parmi lesquelles on peut classer les vibrations mécaniques ou phonons.
- 4) De la présence du gaz d'électrons ou de trous qui peuvent intervenir de manière collective (absorption quantique de plasma) ou de manière individuelle.

Dans ces trois derniers cas on parlera d'effet de volume.

On classe également le type 1 et le type 2 en "absorption primaire" parce qu'ils font intervenir un calcul de perturbation du premier ordre, et les types 3 et 4 en "absorption secondaire" car ils nécessitent un calcul de perturbation au 2ème ordre.

Dans l'hypothèse d'un effet de volume, l'électron photoexcité peut en outre subir des collisions dans le solide lors de sa propagation vers la surface et l'on doit introduire la notion de probabilité de transfert.

Les premières théories (48) à (51) et travaux expérimentaux sur les métaux semblaient favorables à un effet de surface et différaient essentiellement par le modèle choisi pour effectuer le calcul de la probabilité de photoexcitation dans cette hypothèse.

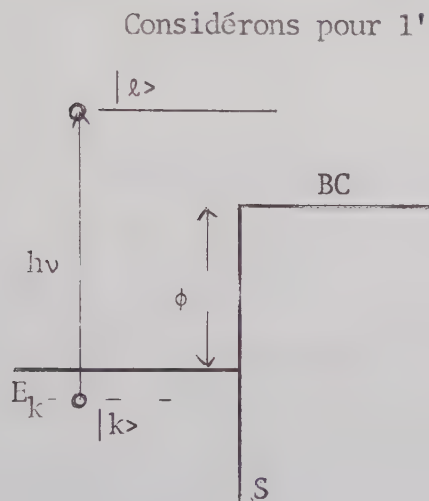




C'est grâce à H. MAYER et ses collaborateurs , (52) (53) qu'à partir de 1957 l'hypothèse d'un effet de surface dans l'émission photoélectrique des métaux fut ébranlée et peu à peu remplacée par l'hypothèse d'un effet de volume.

Bien que la question reste discutée, l'ensemble des travaux expérimentaux sur les métaux nobles, les métaux de transition, les alcalins, (48) à (60) sont en faveur d'un effet de volume et c'est ce point de vue que nous adopterons.

## V-2 - Equation du courant photoélectrique -



Considérons pour l'instant le cas d'un métal unique en contact par sa surface S avec un milieu diélectrique.

Si l'électron à l'intérieur du métal est dans un état  $|k\rangle$  avant excitation lumineuse et après excitation dans un état  $|l\rangle$  tel qu'il puisse se propager dans le diélectrique, l'équation du courant photoélectrique s'écrit simplement :

$$(V-2-1) \quad \vec{J} = -q \sum_{|k\rangle} \sum_{|l\rangle} \frac{\vec{r}}{r} p(\vec{k}, \vec{l}, \vec{r}, hv)$$

$p(\vec{k}, \vec{l}, \vec{r}, hv)$  représente donc la probabilité pour qu'un électron initialement à l'abscisse  $\vec{r}$  à l'intérieur du métal participe au courant photoélectrique après absorption du photon  $hv$ .

Cette probabilité peut se décomposer en un produit de trois probabilités :

$$(V-2-2) \quad P = P_1(\vec{k}, \vec{l}, hv) \cdot P_2(\vec{l}, \vec{r}, \vec{l}') \cdot P_3(\vec{l}, \phi)$$

où  $P_1(\vec{k}, \vec{l}, hv)$  représente la probabilité d'excitation de l'état  $|k\rangle$  à l'état  $|l\rangle$  dite probabilité de photoexcitation.



$P_2(\vec{k}, \vec{r}, \vec{k}')$  représente la probabilité pour que l'électron excité dans l'état  $|k\rangle$  à la position  $\vec{r}$  soit dans un état  $|k'\rangle$  quand il parvient à la surface du métal.

$P_3(\vec{k}', \phi)$  représente la probabilité pour qu'un électron dans l'état  $|k'\rangle$  au voisinage de la surface émissive puisse traverser celle-ci et être collecté.

$\phi$  représente la variation d'énergie potentielle entre le niveau de FERMİ du métal et **le bas de la bande de conduction** de l'isolant.

Le produit  $P_2 \cdot P_3$  représente la probabilité totale de sortie du solide.

### V-3 - Probabilité de photoexcitation $P_1(\vec{k}, \vec{k}, h\nu)$

On considère le solide comme un assemblage régulier d'ions positifs repérés par les vecteurs  $\vec{R}_n$  entre lesquels se meuvent les électrons de conduction caractérisés par les vecteurs  $\vec{r}_i$ .

On associe aux  $N$  électrons de conduction un espace vectoriel et on représente leur état par un ket  $|k\rangle$  combinaison linéaire des vecteurs propres de l'opérateur hamiltonien.

$$(V-3-1) \quad H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i,n} U(\vec{r}_i, \vec{R}_n) + \sum_{ij} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième l'énergie potentielle due aux ions, et le troisième l'énergie du gaz d'électrons exprimée sous la forme d'une interaction coulombienne.

Pour aboutir à un modèle monoparticulaire on néglige le dernier terme ce qui supprime les difficultés dues au fait qu'il opère simultanément sur les coordonnées de plusieurs particules et interdit une recherche de solutions par séparation des variables.

En fait la justification de cette approximation est très discutée dans le cas des métaux réels car sa validité dépend de la structure précise des bandes d'énergie et de l'importance de leur recouvrement,



qui sont fonction de la structure cristalline dans le cas des couches minces évaporées.

Le terme d'interaction coulombienne en  $\sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  est responsable de l'absorption quantique de plasma.

Celle-ci se produit pour des énergies excitatrices comprises entre 10 et 20 eV (61) pour l'or, l'argent et l'aluminium et ne se manifeste donc pas dans le domaine spectral que nous explorons (2 à 4 eV).

Dans l'approximation d'ordre 1 où l'on ne considère que l'énergie potentielle due aux ions  $\sum_{in} U(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$ , l'utilisation du principe d'exclusion permet de ne considérer l'électron que sous son aspect orbital et d'associer à la particule individuelle  $i$  l'opérateur

$$(V-3-2) \quad H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{in} U(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$$

L'état initial d'un électron est représenté par une combinaison linéaire des kets propres  $|k_o\rangle$  de l'hamiltonien  $H_i$ , solutions de l'équation aux valeurs propres

$$(V-3-3) \quad H_i |k_o\rangle = \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{in} U(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \right) |k_o\rangle = E^0 |k_o\rangle$$

Hamiltonien d'interaction - En présence d'une onde électromagnétique caractérisée par un potentiel vecteur  $\vec{A}$  tel que :

$$(V-3-4) \quad \vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

l'hamiltonien de DIRAC de la particule dans l'approximation non relativiste s'écrit :

$$(V-3-5) \quad H_i = \frac{(\vec{p}_i - \frac{e\vec{A}}{c})^2}{2m} + \sum_{in} U(\vec{r}_i, \vec{R}_n)$$

Les opérateurs  $\vec{p}$  et  $\vec{A}$  sont des opérateurs hermitiques et commuables de sorte que l'on peut écrire en se limitant au premier ordre





$$(V-3-6) \quad H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{in} U(\vec{r}_i, \vec{R}_n) - \frac{e \vec{A} \cdot \vec{p}}{m c} = H_{i0} + H_{interaction}$$

Un calcul, classique en mécanique quantique, sur les perturbations du premier ordre dépendant du temps de manière harmonique du type de celle représentée ici par le potentiel vecteur :

$$(V-3-7) \quad \vec{A} = \vec{g} A_0 e^{j(\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$\vec{k}_\lambda$  = vecteur d'onde de la vibration lumineuse

$\omega$  = pulsation de la vibration lumineuse

$\vec{g}$  = vecteur unité représentant l'état de polarisation.

donne, pour la probabilité de transition d'un état propre  $|k_0\rangle$  à un autre état propre  $|l_0\rangle$  de l'hamiltonien non perturbé  $H_{i0}$ .

$$(V-3-8) \quad p_{k_0 \rightarrow l_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle l_0 | H_{inter} | k_0 \rangle|^2 \delta(E_{l_0} - E_{k_0} - \hbar\omega)$$

Cette équation fait apparaître les règles de sélection relatives à l'énergie puisque la fonction de DIRAC  $\delta(E_{l_0} - E_{k_0} - \hbar\omega)$  n'est différente de zéro que si :

$$(V-3-9) \quad E_{l_0} = E_{k_0} + \hbar\omega$$

Quant à la règle de sélection relative aux moments elle est contenue dans l'élément de matrice de la transition.

$$(V-3-10) \quad M_{k_0 \rightarrow l_0} = \langle l_0 | H_{inter} | k_0 \rangle$$

Le calcul complet de cet élément de matrice suppose la connaissance mathématique précise des états propres  $|k_0\rangle$  et  $|l_0\rangle$

Dans le modèle des électrons quasi-libres de BLOCH BRILLOUIN où l'électron dans un état  $|k_0\rangle$  est représenté en notation de SCHROEDINGER par une fonction d'onde:



$$(V-3-11) \quad \psi_{\vec{k}, \vec{r}} = U_{\vec{k}, \vec{r}} e^{j \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$U_{(\vec{k}, \vec{r})}$  fonction périodique ayant la périodicité du réseau telle que :

$$(V-3-12) \quad u(\vec{k}, \vec{r}) = u(\vec{k}, \vec{r} + m \vec{a}_i) \quad \begin{array}{l} m = \text{nombre entier,} \\ \vec{a}_i = \text{vecteur de base du réseau} \\ \text{cristallin.} \end{array}$$

A. MEESSEN (44) a effectué un calcul détaillé de cet élément de matrice. Le résultat essentiel est que dans le cas de transitions verticales où le changement d'énergie de l'électron a lieu entre deux extremas de bande correspondant à une même valeur du vecteur d'onde (processus KNIMP) l'élément de matrice est indépendant de l'état initial et de l'état final. Il intervient donc comme une simple constante.

Au contraire quand la transition s'effectue avec une réflexion de BRAGG c'est à dire avec une variation du vecteur d'onde égale à un multiple entier du vecteur de base du réseau réciproque (Processus UMKLAPP)  $\vec{k} = \vec{k} + n \vec{b}_j$ .

$\vec{b}_j$  = vecteur de base du réseau réciproque.

L'élément de matrice  $M = \langle \epsilon_0 | H_{int} | k_0 \rangle$  est proportionnel à la racine carrée de l'énergie après excitation :

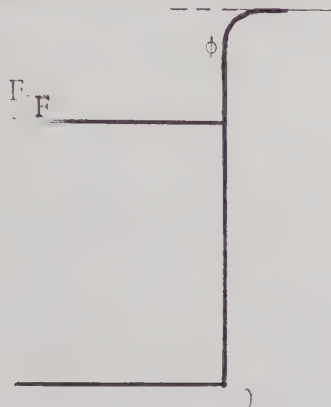
$$(V-3-13) \quad M_{k_0 \rightarrow \epsilon_0} = A \left( \frac{\hbar^2 \epsilon^2}{2 m} \right)^{1/2}$$

W.E. SPICER (62) pense que l'on peut considérer cet élément de matrice comme constante et l'explique par l'intervention dans le processus de photoexcitation d'un "trou" associé à l'électron c'est à dire d'un terme d'interaction coulombienne. Nous verrons que ces deux cas limites conduisent cependant à une méthode expérimentale identique pour la détermination du seuil.



V-4 - Probabilité de transmission à la surface -

Un électron photoexcité ne peut franchir la barrière de potentiel  $\phi$  que si son énergie cinétique suivant  $x$  est suffisante. En admettant une relation parabolique entre moment et énergie dans le



métal :

$$E_{\ell'} = \frac{\hbar^2 \ell'^2}{2m}$$

l'émission n'a lieu que si

$$(V-4-1) \quad E_{(\vec{\ell}')}^x = \frac{\hbar^2 \ell'^2}{2m} > E_F + \phi$$

Cette condition est nécessaire mais elle n'est pas toujours suffisante et le calcul de la probabilité de transmission ne peut se faire que si l'on connaît la forme exacte de la barrière de potentiel  $\phi_x$ . Pour des barrières rectangulaires et des ondes planes on montre aisément que ce facteur de transmission ne croît que lentement avec l'énergie  $E_{(\ell')}$  et est peu différent de l'unité.

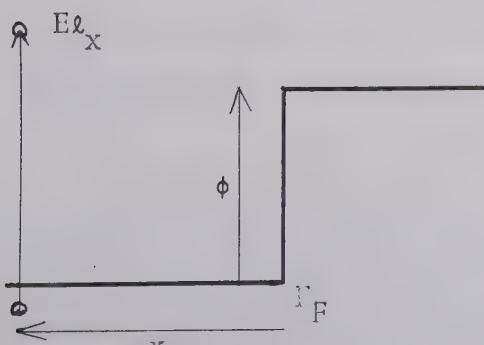
Dans l'hypothèse de la transmission totale que nous adopterons on écrit simplement :

$$P_3(\vec{E}_{\ell}, \phi) = 1 \quad \text{si} \quad E_{x(\ell')} > E_F + \phi$$

V-5 - Probabilité de transfert dans le métal  $P_2(\vec{\ell}, \vec{r})$

Un électron étant excité à un niveau d'énergie  $E_{\ell}$  tel que son énergie cinétique suivant  $x$ ,

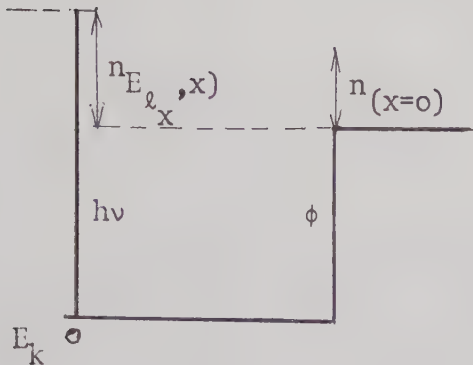
$E_{\ell_x}$  à la distance  $x$  de la surface à l'intérieur du métal, soit supérieure à  $E_F + \phi$  on veut connaître la





probabilité qu'a cet électron de parvenir sur la surface avec une énergie cinétique suivant  $x, E_{(\ell', x=0)}$  telle que :

$$(V-4-1) \quad E_{(\ell', x=0)} \geq E_F + \phi$$



Si on désigne par  $n_{(E_{\ell}, x)}$  le nombre d'électrons qui après excitation à la distance  $x$  satisfont à la condition V-4-1 et par  $n_{(x=0)}$  le nombre d'entre eux qui conservent assez d'énergie pour être émis quand ils atteignent la surface, il est commode d'introduire la notion de longueur d'atténuation  $L_{E_{\ell}}$  correspondant au niveau d'énergie  $\ell$  en écrivant :

$$(V-5-1) \quad n_{(x=0)} = n_{(E_{\ell}, x)} e^{-\frac{x}{L_{E_{\ell}}}}$$

La justification théorique d'une telle formule est très délicate et même à peu près impossible dans le cas de processus d'interactions multiples.

Les mécanismes de désexcitation sont comme ceux d'excitation régis par les lois de conservation de l'énergie et du moment,

$$E_{\ell'} = E_{\ell} + E_{\text{inter}}$$

$$\vec{\ell}' = \vec{\ell} + \vec{k}_{\text{inter}}$$

ce qui permet à la limite de les classer en deux grandes catégories,

1) Les processus de chocs élastiques, ou quasiélastiques, dans lesquels il y a modification de la direction du vecteur d'onde mais une faible modification de son amplitude

$$\vec{\ell}' \neq \vec{\ell} \quad E_{\ell'} \simeq E_{\ell}$$





2) Les processus de chocs inélastiques dans lesquels il y a au contraire modification importante de l'énergie

$$E_{\ell'} \neq E_{\ell}$$

Parmi les premiers on peut citer par exemple les interactions entre l'électron et le réseau périodique, l'électron et les phonons, l'électron et les impuretés ionisées.

Parmi les seconds les plus importants sont les mécanismes d'ionisation par choc et les interactions entre électrons et électrons ou trous.

A chacun de ces mécanismes est associé un libre parcours moyen,  $\lambda_{in}$  et  $\lambda'_{el}$  respectivement, qui représente la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs de même nature.

Lorsque les deux mécanismes existent simultanément la règle des probabilités indépendantes permet d'introduire la notion de libre parcours moyen "balistique"  $\lambda$  défini par :

$$(V-5-2) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{in}} + \frac{1}{\lambda'_{el}}$$

qui représente la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs successifs de l'une ou l'autre espèce.

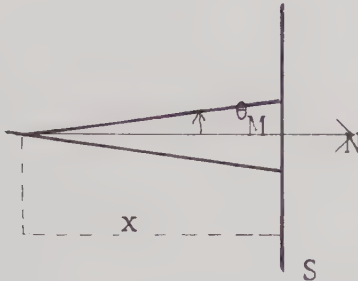
Pour illustrer la différence entre la notion de longueur d'atténuation et celle de libre parcours moyen examinons les cas extrêmes.

#### a - Choc fortement inélastique -

C'est le cas si l'énergie après le choc  $E_{\ell}$ , est telle que la condition d'émission ne soit plus satisfaite. Seuls participent au courant photoélectrique les électrons parvenus sur la surface sans avoir subi de collision ; leur vecteur vitesse, au point d'abscisse  $x$ , est intérieur au cône d'émission d'angle au sommet  $2\theta_M$  tel que :



$$(V-5-3) \quad \cos \theta_M = \left( \frac{E_F + \phi}{E_\ell} \right)^{1/2} \quad (\text{équation équivalent à V-4-1})$$



En effet un électron dont le vecteur vitesse n'est pas compris dans cet angle solide ne peut être mis dans la bonne direction que par un choc mais il est alors éliminé par la perte d'énergie associée.

Soit  $dn(x, \theta)$  le nombre d'électrons d'énergie  $E_\ell$  dont le vecteur vitesse est compris dans l'angle solide  $2\pi \sin \theta d\theta$ ; si la répartition des vitesses après photoexcitation est isotrope.

$$(V-5-4) \quad dn_{(E_{Ex}, x)} = A. 2\pi \sin \theta d\theta$$

Le nombre de ceux qui parviennent à la surface sans subir de collision est :

$$(V-5-5) \quad dn'_{(E_{\ell x}, 0, \theta)} = dn_{(E_{\ell x}, x, \theta)} e^{-\frac{x}{\ell_{in} \cos \theta}} = e^{-\frac{x}{\ell_{in} \cos \theta}} \sin \theta d\theta$$

et pour avoir le nombre total il faut intégrer de  $\theta = 0$  à  $\theta = \theta_M$  :

$$(V-5-6) \quad n'_{(E_{\ell x}, 0)} = \frac{n_{(E_{\ell x}, x)}}{1 - \cos \theta_M} \int_0^{\theta_M} e^{-\frac{x}{\ell_{in} \cos \theta}} \sin \theta d\theta$$

Si on approche cette formule V-5-6 de l'expression V-5-1 on voit que la longueur d'atténuation  $L_E$  correspondant au niveau d'énergie  $E_\ell$  s'identifie au libre parcours moyen  $\ell_{in}$  du processus inélastique,  $L = \ell_{in}$ , quand l'angle d'émission est petit. Cette dernière condition est pratiquement toujours satisfaite avec la plupart des métaux à la température ambiante.



b - Chocs totalement élastiques -

Ils se traduisent uniquement par des changements de direction et comme dans le métal la génération est isotrope ils ne modifient pas la distribution statistique des vitesses.

On doit donc leur associer une longueur d'atténuation infinie.

$$L_{\text{élasti}} \rightarrow \infty$$

c - Chocs quasi élastiques -

Pour déterminer la longueur d'atténuation, si sa définition a un sens, il faut dans ce cas tenir compte de la perte d'énergie totale que peut subir l'électron et du trajet réel qu'il effectue avant d'être collecté :

Si  $\Delta E$  est la perte d'énergie totale que peut subir l'électron et si  $\delta E$  est celle associée à un choc élastique on ne peut pas écrire que le nombre de chocs admissibles est égal à  $\Delta E / \delta E$ .

En effet dans un processus tel que le choc électron-phonon, il peut y avoir émission d'un phonon c'est à dire perte d'énergie par l'électron mais il peut y avoir aussi absorption de phonon puisque l'élément de matrice correspondant à l'une et l'autre transition est le même. On doit donc attribuer un poids statistique à l'une et l'autre éventualité et effectuer une sommation.

Il est très difficile dans ce cas d'obtenir une loi mathématique reliant la notion de longueur d'atténuation à celle du libre parcours.

Le problème a été en partie traité par R. STUART F. WOOTEN et W.E. SPICER ( 63 ) qui calculent des longueurs d'atténuation par la méthode Monte-Carlo. Nous nous contenterons pour l'instant d'admettre une loi de la forme

$$n_0 = n_{(E_{\ell_x}, x)} e^{-\frac{x}{L_{E_{\ell}}}}$$

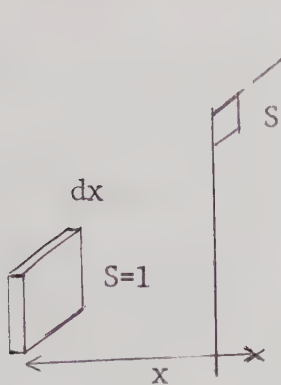
ce qui est confirmé par l'ensemble des travaux expérimentaux sur les métaux (52) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) et nous permet de remplacer l'écriture :  $P_3(\ell', \phi)$  par  $P_3(\ell, \phi)$ .





V-6 - Nombre de photons absorbés au point  $\vec{r}$  -

La pénétration de la lumière dans des électrodes métalliques



est, au moins dans une très bonne approximation, régie par une loi exponentielle de la forme  $I = I_0 e^{-\alpha x}$ . Considérons un faisceau lumineux de section unité se propageant suivant la direction  $x$ , le nombre de photons absorbés à la profondeur  $x$  dans une tranche d'épaisseur  $dx$  est :

$$(V-6-1) \quad dN' = \alpha N_0 e^{-\alpha x} dx \quad (N_0 = \text{nombre de photons incidents})$$

Nous écrirons que parmi ceux-ci le nombre de photons efficaces est  $dN = B dN'$  ce qui traduit le fait qu'un certain nombre de photons peuvent être absorbés dans des transitions qui ne participent pas à l'émission.

V-7 - Densité de courant photoélectrique -

V-7-1 - Lumière incidente sur la surface émissive.

L'introduction de la notion de longueur d'atténuation permet de ramener le problème à une seule dimension.

Considérons un élément de volume de surface  $dS$  et d'épaisseur  $dx = v_x dt$  à la distance  $x$  de la surface.

La quantité d'électricité transportée par les électrons de quantité de mouvement initiale  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  engendrés dans cet élément de volume est :

$$dq = -q \cdot dN \cdot dn \cdot P_1 \cdot P_2 \cdot P_3$$

$-q$  = charge élémentaire

$dN$  = Nombre de photons efficaces

$dn$  = Nombre d'électrons de quantité de mouvement  $\vec{p}$  contenus dans l'élément de volume.



$P_1, P_2, P_3$  = Probabilité totale d'émission.

Dans l'approximation des bandes paraboliques cette expression devient :

$$(V-7-1-1) \quad dq = -q.B\alpha N_0.e^{-\alpha x} dx. \frac{2}{h^3} dp_x.dp_y.dp_z. f(E_k^+) dS.v_x.dt. P_1.P_2.P_3.$$

soit pour la densité de courant par unité de surface et unité de temps :

$$(V-7-1-2) \quad J = \frac{-2q.B.\alpha N_0}{8 \pi^3} \int_x \int_{k_y} \int_{k_z} \int_{k_x} dk_y.dk_z.dk_x. v_x. f(E_k^+).P_1.P_2.P_3. dx$$

Bornes d'intégration: Désignons toujours par  $\vec{k}$  le vecteur d'onde avant excitation et par  $\vec{\ell}$  le vecteur d'onde après excitation.

Etant donné la décroissance très rapide de la probabilité d'occupation des niveaux avec l'énergie on peut intégrer  $\ell_y$  et  $\ell_z$  de  $-\infty$  à  $+\infty$ .

Quant à  $\ell_x$  les bornes sont :  $\ell_{x\min} = \frac{1}{h} \sqrt{2m (E_F + \phi)}$  et  $+\infty$

ce qui donne dans l'hypothèse de la transmission totale avec  $E_{\vec{\ell}} = E_{\vec{k}} + h\nu$  :

$$(V-7-1-3) \quad J_1 = \frac{2q.B\alpha N_0}{8 \pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\ell_{x\min}}^{+\infty} \int_0^S P_1.f(E_{\ell}-h\nu) d\ell_y.d\ell_z. v_x d\ell_x$$

$$e^{-(\alpha + \frac{1}{L_{E_{\ell}}}) \cdot x} dx.$$

On préfère souvent ne faire apparaître que l'énergie qui intervient seule dans la fonction de FERMI  $f(E_{\ell}-h\nu)$  en posant :

$$E_{\ell} = E_{\ell_x} + E_{\ell_{yz}} \quad E_{\ell_x} = \frac{h^2 \ell_x^2}{2m}$$

$$E_{\ell_{yz}} = \frac{h^2 (\ell_y^2 + \ell_z^2)}{2m}$$



et on obtient :

$$(V-7-1-4) \quad J_1 = \frac{2qm.B\alpha.N_0}{h^3} \int_{x=0}^s \int_{E_{yz}=0}^{\infty} \int_{E_x=E_F+\phi}^{\infty} P_1 \cdot f(E_\ell - h\nu) dE_{\ell yz} \cdot dE_{\ell x} \cdot e^{-(\alpha + \frac{1}{L})x} L_{E_\ell} \cdot dx$$

Sous cette forme l'intégration ne peut être poursuivie car la longueur d'atténuation  $L_{E_\ell}$  est une fonction non connue de l'énergie  $E_\ell$ . La seule méthode praticable d'approche consiste à définir une longueur d'atténuation moyenne  $L$  par :

$$(V-7-1-5) \quad J_1 = \frac{2qm.B\alpha.N_0}{h^3} \int_{x=0}^s e^{-(\alpha + \frac{1}{L})x} dx \int_0^{\infty} \int_{E_F+\phi}^{\infty} P_1 \cdot f(E_\ell - h\nu) dE_{\ell yz} \cdot dE_{\ell x}$$

C'est l'approximation monocinétique justifiée au moins en partie elle aussi par les travaux expérimentaux sur les métaux et qui permet d'écrire :

$$(V-7-1-6) \quad J_1 = \frac{2qm.B.N_0}{h^3} \cdot \frac{\alpha L}{\alpha L + 1} (1 - e^{-\frac{1 + \alpha L}{L} s}) \int_0^{\infty} \int_{E_F+\phi}^{\infty} P_1 \cdot f(E_\ell - h\nu) dE_{\ell yz} \cdot dE_{\ell x}$$

V-7-2 - Lumière incidente sur la surface en regard de la surface émissive.

Le seul terme qui ait changé est celui relatif à l'absorption de la lumière qui devient  $e^{-\alpha(s-x)}$  et on obtient par un calcul analogue :

$$(V-7-2-1) \quad J_2 = \frac{2qm.B.N_0}{h^3} \cdot \frac{\alpha L}{\alpha L - 1} e^{-\alpha s} \left( e^{\frac{\alpha L - 1}{L} s} - 1 \right) \int_0^{\infty} \int_{E_F+\phi}^{\infty} P_1 f(E_\ell - h\nu) dE_{\ell yz} \cdot dE_{\ell x}$$



Formule de FOWLER - En supposant l'élément de matrice de photoexcitation constant on aboutit, aux termes de propagation près, à la formule de FOWLER :

$$(V-7-2-2) \quad R_1 = \frac{|J_1|}{N_0} \simeq \frac{2 \pi m}{h^3} F\left(\frac{E - h\nu}{kT}\right) \frac{B \propto L}{\alpha L + 1} \left(1 - e^{-\frac{1 + \alpha L}{L} s}\right)$$

où  $F\left(\frac{E - h\nu}{kT}\right)$  est la fonction de FOWLER qui est une fonction tabulée.

Quand  $h\nu - \phi \gg kT$  un développement en série de cette fonction conduit en posant  $h\nu_0 = \phi$  à :

$$(V-7-2-3) \quad R_1 = \frac{|J_1|}{N_0} \propto (h\nu - h\nu_0)^2 \frac{\alpha L}{\alpha L + 1} \left(1 - e^{-\frac{1 + \alpha L}{L} s}\right)$$

et de manière analogue à :

$$(V-7-2-4) \quad R_2 = \frac{|J_2|}{N_0} \propto (h\nu - h\nu_0)^2 \frac{\alpha L}{\alpha L - 1} e^{-\alpha s} \left(e^{\frac{\alpha L - 1}{L} s} - 1\right)$$

Si on trace expérimentalement  $\sqrt{R_1}$  ou  $\sqrt{R_2}$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche d'épaisseur  $s$  donnée on doit donc obtenir une droite et son extrapolation doit permettre de déterminer le seuil  $h\nu_0$ . C'est ce que l'on désigne sous le nom de diagramme de FOWLER .

REMARQUE : Quand FOWLER ( 48 ) a établi sa formule il se plaçait dans l'hypothèse des électrons libres de SOMMERFELD de sorte qu'il ne considérait qu'un effet de surface.

Les termes de propagation en  $\alpha L$  ne figurent donc pas dans sa formule originale.

Formule de MEESEN - Si on introduit dans la probabilité de photoexcitation  $P$  l'élément de matrice calculé par MEESEN dans le cas d'un effet de volume avec réflexion de BRAGG on aboutit encore à des formules du même genre :





$$R'_1 \propto (h\nu - h\nu_0)^2$$

et  $R'_2 \propto (h\nu - h\nu_0)^2$

mais le domaine de validité en  $h\nu$  se situe cette fois au voisinage du seuil et la valeur de celui-ci est différente de celle donnée par FOWLER. En effet si on définit le seuil comme l'énergie minimale qu'il faut fournir à un électron pour provoquer son émission cette valeur dépend, dans le cas de la coopération d'un troisième partenaire, de la quantité d'énergie absorbée par celui-ci.

Dans bien des cas la courbe  $\sqrt{R} = f(h\nu)$  se confond avec une droite dans un domaine d'énergie assez étendu ce qui permet de déterminer le seuil photoélectrique. La méthode a été employée avec succès aussi bien avec des barrières de potentiel du type métal vide qu'avec des barrières de SCHOTTKY du type métal semiconducteur (65) (67) (68) (70).

Cependant cette méthode peut parfois être mise en échec et ceci peut provenir soit du fait qu'il n'existe pas de relation parabolique moment énergie soit de la variation rapide avec l'énergie excitatrice de l'élément de matrice  $\langle \psi_0 | H | \psi_k \rangle$ , du terme d'absorption du photon  $B_{\alpha}$ , ou du terme de propagation de l'électron  $L$ .

Dans le cas particulier des métaux nobles et de l'aluminium, les études de répartition en énergie des électrons photoémis (46) (58) (59) sont favorables à l'hypothèse  $\langle \psi_0 | H | \psi_k \rangle = Cte$  et nous pensons que tout ceci justifie suffisamment l'utilisation du diagramme de FOWLER.



## CHAPITRE - VI -

~~~~~

APPLICATION AUX STRUCTURES METAL-ISOLANT-METAL

VI-1 - Position du problème -

Nous nous proposons de calculer le courant photoélectrique engendré dans une structure métal-isolant-métal par une radiation monochromatique $h\nu$.

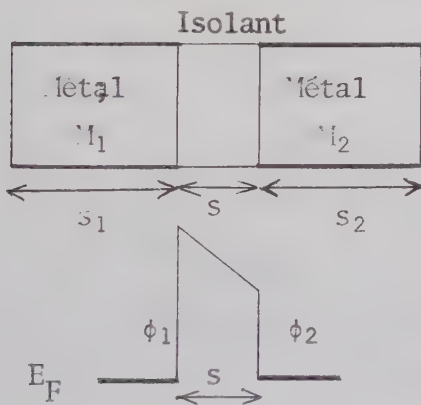


Figure VI-1

monochromatique $h\nu$.

L'une des électrodes est suffisamment mince pour permettre la pénétration de la lumière jusqu'aux surfaces de séparation métal-isolant. Pour ne pas entrer dans des complications inextricables nous admettons que les lames métalliques sont continues et limitées par des surfaces nettes.

Nous supposons que la génération des porteurs se fait dans les électrodes et est suivie d'un transfert dans l'isolant dont les propriétés conditionnent le rapport de transmission et la vitesse d'écoulement des charges électriques.

Cette hypothèse peut être contestable dans le cas de couches d'alumine épaisses où peut se produire une photoexcitation à partir de niveaux d'énergie intermédiaires situés dans la bande interdite. Dans le cas des couches très minces et pour le domaine spectral exploré nous avons tout lieu de penser que cette contribution est négligeable. Nous affectons l'indice 1 aux quantités relatives à la contre-

électrode qui, sauf indication contraire, est située côté lumière incidente, l'indice 2 aux quantités relatives à l'électrode d'aluminium sur laquelle on a fait croître la couche d'oxyde.

Si nous désignons par n_1 et n_2 les nombres respectifs d'électrons incidents aux deux surfaces de séparation par unité de surface et unité de temps et par P_{12} et P_{21} leurs probabilités de transfert, la densité de courant photoélectrique est :

$$(VI-1-1) \quad J = -q (n_1 P_{12} - n_2 P_{21})$$

VI-2 - Influence de l'oxyde -

On sait que le schéma des bandes d'énergie, qui résulte de la structure des atomes, reste valable dans le cas des isolants amorphes comme l'alumine à condition de considérer une distribution quasi continue de niveaux, localisés dans l'espace, à l'intérieur de la bande de conduction.

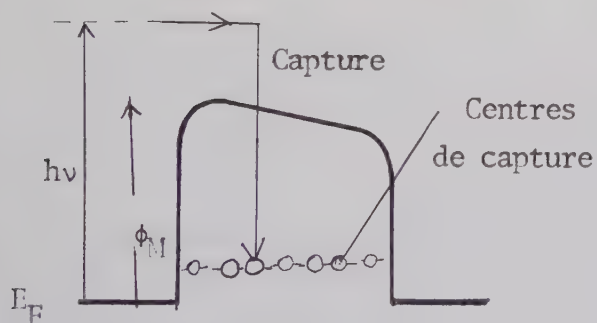


Figure V-12

Un électron injecté dans l'oxyde avec une énergie cinétique égale à $h\nu - \phi$ peut être capturé par un de ces niveaux et participer à divers mécanismes d'interaction avec le solide. La considération de la fréquence de capture permet d'introduire la notion de durée de vie

$$\tau = \frac{1}{f_{\text{cap}}}$$

et celle des collisions la notion de temps de relaxation :

$$tr = \frac{1}{f_{\text{col}}}$$

Dans les isolants et semiconducteurs, la durée de vie est considérablement plus grande que les divers temps de relaxation. Nous négligerons donc pour l'instant l'effet des pièges qui se manifestent d'ailleurs expérimentalement de manière évidente par l'apparition de constantes de temps dues à l'établissement de charges d'espace dès que l'épaisseur des couches d'alumine dépasse une centaine d'Å.

Comme dans le cas des métaux il faut distinguer les processus de collision quasi élastiques qui modifient surtout la direction du vecteur vitesse, des processus inélastiques qui entraînent des pertes importantes d'énergie cinétique.

Dans le premier cas on sera en présence d'un effet quasi symétrique car le déplacement dû au champ électrique, qui résulte de la courbure des trajectoires entre chocs successifs, ne se manifeste qu'après un grand nombre de collisions. L'épaisseur des couches d'oxyde étudiées étant de quelques dizaines d'Å la probabilité de transfert d'un électron est pratiquement indépendante de la direction de propagation tant que son énergie n'est pas inférieure à celle correspondant au maximum de la barrière de potentiel.

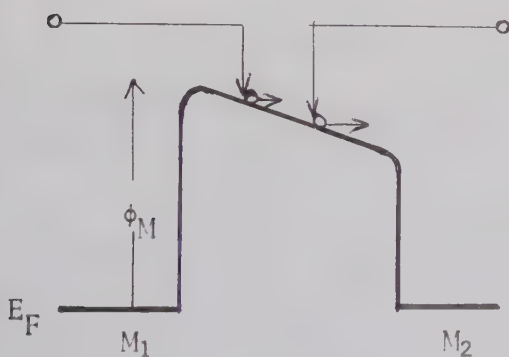


Figure VI-3

Dans le deuxième cas au contraire l'existence d'un champ électrique interne entraîne une très forte asymétrie.

En effet un électron dont l'énergie après le choc est inférieure à celle correspondant au maximum de la barrière de potentiel est entraîné par le champ électrique dans le sens des énergies décroissantes.

Le maximum de la barrière de potentiel étant localisé au voisinage de l'électrode à potentiel de sortie le plus élevé la probabilité de transfert des électrons issus de cette électrode est considérablement plus grande que celle des électrons photoexcités dans l'autre lame métallique.

Pour examiner le cas des processus semiélastiques on peut simplifier à l'extrême en considérant un modèle unidimensionnel de barrière trapézoïdale en l'absence de différence de potentiel appliquée.

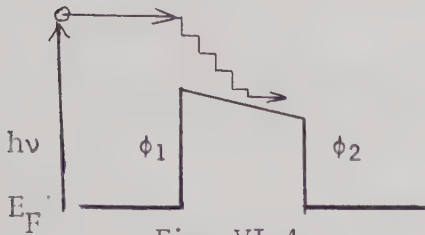


Fig. VI-4

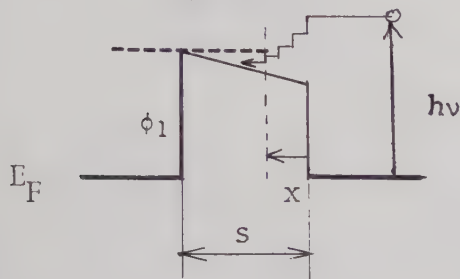


Figure VI-5

Parvenus dans l'oxyde les photoélectrons issus de l'électrode 1 perdent plus ou moins rapidement leur énergie excédentaire mais entraînés par le champ électrique sont collectés sur l'électrode 2. (Fig. VI-4)

Les photoélectrons issus de l'électrode 2 avec une énergie $E_F + h\nu$ sont repoussés par le champ² électrique dès que leur énergie retombe à un niveau inférieur à $E_F + \phi_1$ (Fig. VI-5)

La quantité importante est donc ici le rapport de l'épaisseur s d'oxyde à la distance x parcourue par l'électron dans la direction perpendiculaire aux électrodes avant que son énergie ne soit inférieure à $E_F + \phi_1$

Pour une couche d'oxyde d'épaisseur donnée ce rapport dépend de la différence $h\nu - \phi_1$ et du caractère diffus ou spéculaire des réflexions subies par l'électron.

Si $\frac{x}{s} \gg 1$ la probabilité de transfert de l'électrode (2) à l'électrode (1) p_{21} est pratiquement égale à celle de l'électrode (1) à l'électrode (2) p_{12} .

$$p_{21} \approx p_{12}$$

si $\frac{x}{s} \ll 1$, $p_{21} \rightarrow 0$ et seuls les photoélectrons issus de (1) participent à la conduction.

Pour $\frac{x}{s} \approx 1$ on écrira simplement qu'il existe des probabilités différentes de transfert p_{12} et p_{21} respectivement.

VI-3 - Equation du courant photoélectrique dans l'hypothèse

$$\frac{x}{s} \gg 1 \text{ ou } \frac{x}{s} \approx 1$$

Si on considère les dn électrons contenus dans une tranche d'énergie dE à la surface de séparation S on peut définir une probabilité de transfert dans l'oxyde relative à ces dn électrons c'est à dire écrire :

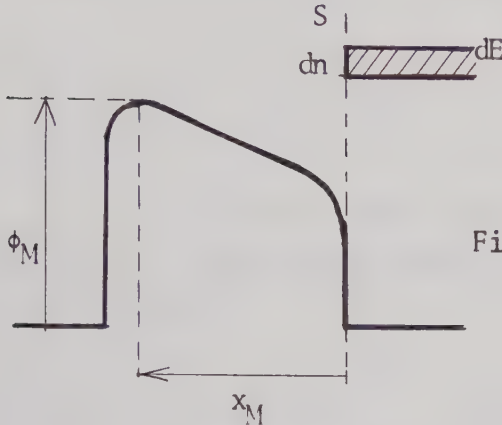


Figure VI-5

(VI-3-1) $dn'_{E \text{ collectés}} = P_{21} dnE$; P_{21} est une fonction de l'abscisse x_M de ϕ_M pour une barrière quelconque.

Le nombre d'électrons collectés est donc :

$$(VI-3-2) \quad n'_{2 \rightarrow 1} = \sum dn'_E = g(E) P_{21} dn_E$$

La distribution $g(E)$ est le reflet de la distribution avant photoexcitation à travers le processus de photoexcitation et les processus de collisions dans le métal. Si l'élément de matrice de la photoexcitation est constant $g(E)$ est le reflet de $g(E-h\nu)$ à travers la désexcitation dans le métal.

Dans le cas simple où on peut identifier la longueur d'atténuation L dans le métal au libre parcours $\ell_{iné}$ associé aux diffusions inélastiques on connaît à peu près la forme de la dépendance fonctionnelle de $\ell_{iné}$ avec l'énergie. On peut donc calculer la distribution au voisinage de la surface $g(E)$ à partir de $g(E-h\nu)$ supposée connue puisque dans ce cas :

$$(VI-3-3) \quad dn_{(E,x=0)} = dn_{(E,x)} e^{-\frac{x}{\ell_{iné}}}$$

Cependant un tel calcul ne présente qu'un intérêt purement formel. En effet, si dans les métaux la diffusion inélastique constitue le mécanisme prépondérant à cause du grand nombre d'électrons présents, il semble bien, en vertu du même raisonnement, que les chocs semiélastiques doivent être les plus importants dans un isolant.

Dans ces conditions il est très difficile de calculer les probabilités p_{12} et p_{21} . Pour pouvoir le faire éventuellement par une méthode du type Monte-Carlo, il faudrait connaître exactement le ou les processus de choc intervenant dans l'alumine.

Ici encore l'approximation la plus raisonnable consiste donc à définir une probabilité moyenne de transfert sur le domaine d'énergie envisagé par :

$$(VI-3-4) \quad \begin{array}{l} n'_2 \\ \text{collectés surface} \end{array} = n_2 \times P_{21} \quad P_{21} = \frac{\int dn_E p_{21}}{\int dn_E}$$

Les résultats exposés dans le chapitre V fournissent l'équation du courant photoélectrique :

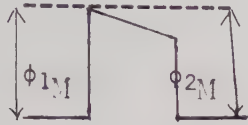
$$(VI-3-5) \quad j \simeq Q_1 (h\nu - \phi_{1M})^2 P_{12} - Q_2 (h\nu - \phi_{2M})^2 P_{21}$$

$Q_1 (h\nu - \phi_{1M})^2$ et $Q_2 (h\nu - \phi_{2M})^2$ représentent respectivement le nombre d'électrons incidents par unité de surface dans la première et dans la deuxième électrode.

VI-3-6 - Courant photoélectrique en présence d'une polarisation extérieure -

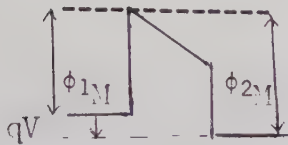
Soit $V = V_2 - V_1$ la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes au moyen d'une source extérieure.

Dans l'approximation d'une barrière trapézoïdale indéformable nous devons distinguer pour les valeurs de ϕ_{1M} et ϕ_{2M} les différents cas suivants :



$$V = 0 \quad \phi_{1M} = \phi_{2M} = \phi_1 \quad (\text{VI-3-7})$$

Figure VI-7



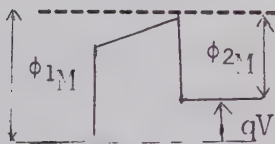
$$V > 0 \quad \begin{aligned} \phi_{1M} &= \phi_1 \\ \phi_{2M} &= \phi_1 + qV \end{aligned} \quad (\text{VI-3-8})$$

Figure VI-8



$$\phi_2 - \phi_1 < V < 0 \quad \begin{aligned} \phi_{1M} &= \phi_1 \\ \phi_{2M} &= \phi_1 + qV \end{aligned} \quad (\text{VI-3-9})$$

Figure VI-9



$$qV < \phi_2 - \phi_1 < 0 \quad \begin{aligned} \phi_{1M} &= \phi_2 - qV \\ \phi_{2M} &= \phi_2 \end{aligned} \quad (\text{VI-3-10})$$

Figure VI-10

Si les électrons traversent le film d'oxyde sans perte notable d'énergie, le sens du courant photoélectrique et son amplitude sont déterminés uniquement par le nombre d'électrons utiles engendrés dans l'une et l'autre électrode, et par les variations des seuils respectifs

en fonction du potentiel conformément aux expressions ci-dessus. La polarité de cette cellule photoélectrique ne dépend pas de manière critique du sens du champ électrique dans la couche isolante. Par contre, parce qu'elle dépend du nombre de porteurs engendrés par la lumière, elle est fonction de l'éclairement respectif des deux électrodes et de leurs épaisseurs.

VI-4 - Calcul des coefficients Q_1 et Q_2

On ne considère ici que le cas de l'incidence normale.

Le calcul des coefficients q_1 et q_2 comporte implicitement celui de la quantité de lumière absorbée par un élément de volume $dS \cdot dx$ à l'abscisse x à l'intérieur du métal.

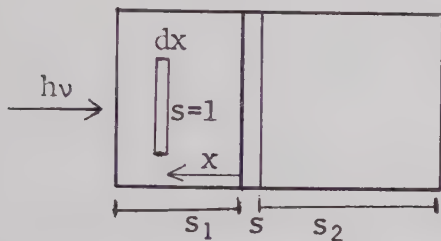
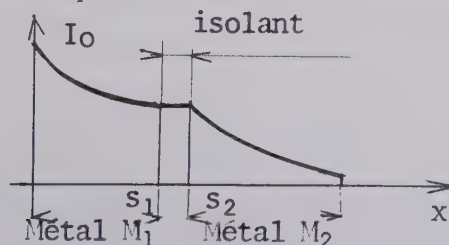


Figure VI- 11

Dans une structure métal-isolant-métal la situation est compliquée par la présence des réflexions multiples à l'intérieur de l'isolant et dans les lames métalliques.

La méthode d'analyse rigoureuse consiste à partir des équations de MAXWELL et à introduire les indices des divers milieux et les conditions de continuité. Malheureusement les "constantes" optiques ν et χ des métaux en couches minces varient avec leur épaisseur quand celle-ci est assez faible de sorte que l'on en est encore réduit à faire des approximations successives.

VI-4-1 - On néglige les réflexions multiples et on admet une décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse dans les métaux $I = I_0 e^{-\alpha x}$



Dans ces conditions si on affecte l'indice (1) à l'électrode située côté lumière incidente et l'indice (2) à l'électrode opposée, il suffit d'appliquer les résultats du chapitre

précédent et la densité de courant a pour expression :

$$(VI-4-2) \quad j \propto B_1 \frac{\alpha_1 L_1}{\alpha_1 L_1 - 1} e^{-\alpha_1 S_1} \left(e^{\frac{\alpha_1 L_1 - 1}{L_1} S_1} - 1 \right) (h\nu - \phi_{1M})^2 P_{12} \\ - B_2 \frac{\alpha_2 L_2}{\alpha_2 L_2 + 1} e^{-\alpha_1 S_1} \left(1 - e^{-\frac{1 + \alpha_2 L_2}{L_2} S_2} \right) (h\nu - \phi_{2M})^2 P_{21}$$

Les coefficients B_1 et B_2 , qui traduisent le fait qu'une partie des photons absorbés peuvent l'être dans des transitions ne participant pas au courant photoélectrique, contiennent également les coefficients de transmission aux surfaces qui sont fonction de l'épaisseur.

Si on introduit le rapport des longueurs d'atténuation du photon et de l'électron à l'intérieur des lames métalliques :

$$n = \frac{1}{\alpha L} = \frac{\ell \text{ phot.}}{L \text{ élec.}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\alpha} = \ell \text{ phot.}$$

et si on pose $T_1 = e^{-\alpha_1 S_1}$ et $T_2 = e^{-\alpha_2 S_2}$ l'expression ci-dessus devient :

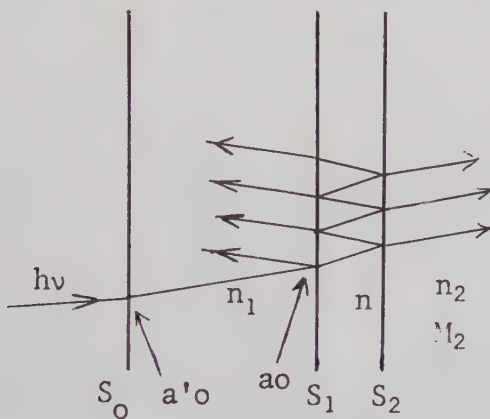
(VI-4-3)

$$j_1 = B_1 (h\nu - \phi_{1M})^2 P_{12} \frac{T_1}{n_1 - 1} \left(1 - T_1^{n_1 - 1} \right) - B_2 (h\nu - \phi_{2M})^2 P_{21} \frac{T_1}{n_2 + 1} \left(1 - T_2^{n_2 + 1} \right)$$

Domaine de Validité :

Cette approximation est valable tant que l'on peut négliger les coefficients de réflexion des deux couches métalliques c'est à dire tant que les épaisseurs de celles-ci sont telles que leurs facteurs de réflexion soient inférieurs à 10 % ou 20 % par exemple.

VI-4-4 On tient compte des réflexions multiples dans la couche isolante mais on néglige les réflexions multiples dans les couches métalliques à cause de l'amplitude rapidement décroissante des ondes correspondantes.



Ce modèle s'applique assez bien au cas d'une couche M_1 semi-transparente et d'une couche M_2 d'épaisseur très grande. La simplification consiste à ne considérer que la vibration réfléchiée une première fois sur la surface s_1 et les vibrations qui ont subi des réflexions multiples dans l'isolant.

Figure VI-13

Soit

$n_1 = \nu_1 - j\chi_1$ l'indice complexe du métal 1

$n_2 = \nu_2 - j\chi_2$ l'indice complexe du métal 2

$n =$ l'indice de l'alumine.

Les facteurs de réflexion en amplitude métal-alumine sur les électrodes 1 et 2 sont respectivement :

$$r_1 = \frac{n_1 - n}{n_1 + n}$$

$$r_2 = \frac{n_2 - n}{n_2 + n}$$

Nous désignons par a_o l'amplitude complexe du champ électrique de l'onde incidente et par a_r celle du champ résultant de l'onde réfléchie, mesurées sur l'interface S_1 métal M_1 alumine. (FIG.VI-13)

Le rapport $r = \left(\frac{a_r}{a_o} \right)$ a pour expression

$$(VI-4-5) \quad r = \frac{r_1 - r_2 e^{-j \frac{2\pi\delta}{\lambda}}}{1 - r_1 r_2 e^{-j \frac{2\pi\delta}{\lambda}}} \quad \text{où } \delta = \frac{2 n s}{\lambda}$$

s = épaisseur de la couche d'alumine

λ = longueur d'onde de la vibration lumineuse.

ou encore en posant

$$(VI-4-6) \quad r'_2 = r_2 e^{-j \frac{2\pi\delta}{\lambda}}$$

$$r = \frac{r_1 - r'_2}{1 - r_1 r'_2}$$

De même le facteur de transmission complexe sur l'interface S_2 , alumine-métal M_2 , rapport des amplitudes complexes des champs résultants de l'onde transmise a_t et de l'onde incidente a_o a pour expression :

$$(VI-4-7) \quad t = \frac{a_t}{a_o} = \frac{(1+r_1)(1-r_2) e^{-j \frac{2\pi\delta}{\lambda}}}{1 - r_1 r_2 e^{-j 2\pi \frac{\delta}{\lambda}}}$$

Dans les cas qui nous intéressent l'épaisseur s du diélectrique est de quelques dizaines d'Å de sorte que la différence de marche est négligeable et on peut confondre

$$e^{-j \frac{4 \pi n s}{\lambda}} \quad \text{avec } l$$

Par suite :

$$r = \frac{+ r_1 - r_2}{1 - r_1 r_2} \quad (\text{VI-4-8})$$

$$t = \frac{(1+r_1)(1-r_2)}{1 - r_1 r_2} \quad (\text{VI-4-9})$$

L'amplitude a'_0 de l'onde incidente sur la surface S_0 du métal M_1 est :

$$a'_0 = a_0 e^{\frac{\alpha_1 s_1}{2}}, \quad \alpha_1 = \frac{4 \pi \chi_1}{\lambda}, \quad \text{et celle de l'onde}$$

résultante sur le plan S à la distance x de la surface de séparation S_1 est :

$$a = a'_0 e^{-\frac{\alpha_1}{2}(s_1-x)} + a'_0 r e^{-\frac{\alpha_1}{2}(s+x)} e^{-\frac{4 \pi j v_1 x}{\lambda}} \quad (\text{VI-4-10})$$

où $\alpha_1 = \frac{4 \pi \chi_1}{\lambda}$ est le coefficient d'absorption de l'onde lumineuse dans le métal 1.

On en tire l'intensité lumineuse dans le métal M_1 ($0 < x < s_1$)

$$I_{(x)} = I_{0l} e^{-\alpha_1(s_1-x)} + I_0 (rr^*) e^{-\alpha_1(s_1+x)} + 2I_0 e^{-\alpha_1 s_1} |r| \cos \theta \quad (\text{VI-4-11})$$

$$\theta = \arg r - \frac{4 \pi \nu_1 x}{\lambda} \quad (\text{VI-4-12})$$

La couche 1 étant très mince la quantité $\frac{4 \pi \nu_1 x}{\lambda} \approx 0$,
de sorte que :

$$\theta = \arg r = \text{Cte} \quad (\text{VI-4-13})$$

L'introduction de $I(x)$ dans l'expression du courant photo-électrique :

$$j = \frac{2k\alpha q m}{h^3} \int_{x=0}^{s_1} e^{-\frac{x}{L}} I_x dx \int_0^{\infty} \int_{E_m}^{\infty} P_{12} f(E-h\nu) dE dE_x \quad (\text{VI-4-14})$$

conduit finalement pour le courant émis par l'électrode 1 à :

$$j_1 \propto (h\nu - \phi_{1M})^2 P_{12} \left\{ \frac{T_1}{n_1 - 1} (1 - T_1^{-(n-1)}) + \frac{r r^* T_1}{n_1 + 1} (1 - T_1^{n+1}) + 2|r| \cos \theta \frac{T_1}{n_1} (1 - T_1^{n_1}) \right\} \quad (\text{VI-4-15})$$

et pour celui émis par l'électrode 2 à :

$$j_2 \propto (h\nu - \phi_{2M})^2 t^* \frac{T_1}{n_1 + 1} (1 - T_2^{n_2+1}) P_{21} \quad (\text{VI-4-16})$$

CHAPITRE - VII -



TECHNIQUES EXPERIMENTALES



VII-1 - Préparation des échantillons -

1) Dépôt des films métalliques.

Les résultats des études sur les dispositifs à couches minces étant toujours fortement influencés par les conditions de préparation, il nous paraît utile de décrire les méthodes de réalisation des échantillons, dans la mesure où elles diffèrent de celles déjà mentionnées.

Les conclusions tirées de l'étude de la conduction électrique nous ont conduits à n'utiliser ici que des structures préparées dans un bâti à ultra-vide et sans aucun contact avec le milieu extérieur jusqu'à complet achèvement.

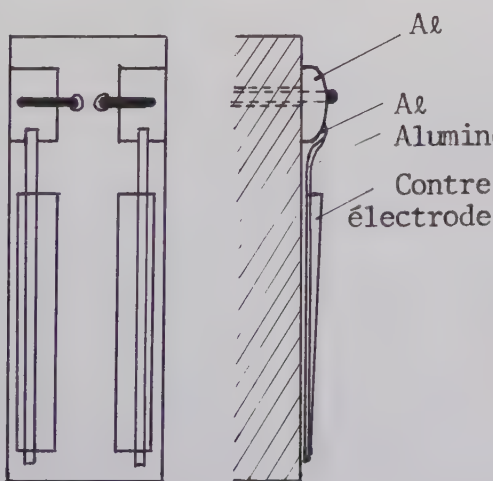


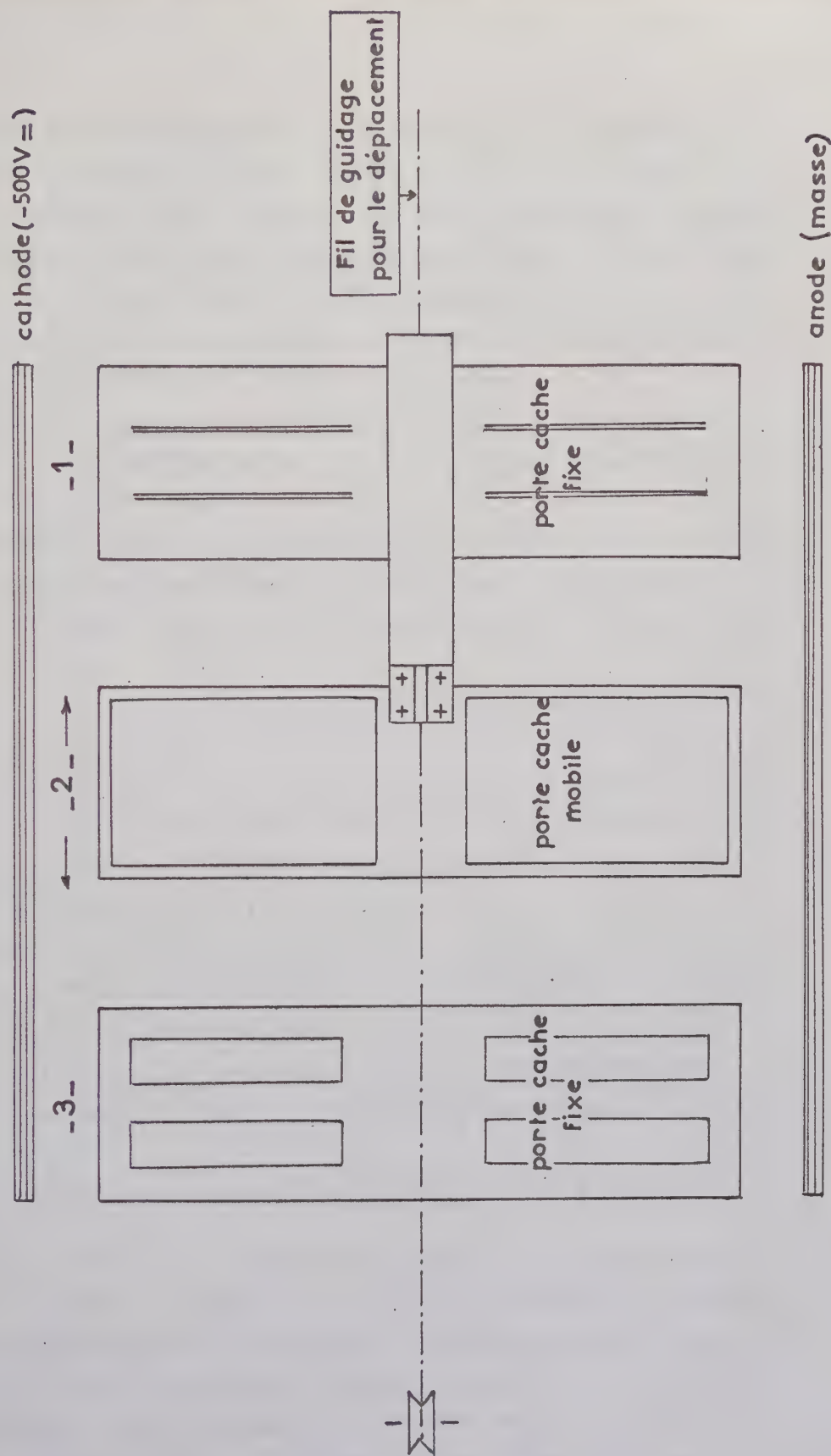
Figure VII-1

Les supports utilisés sont des lames à faces parallèles de silice fondue de 100 mm de long, 20 mm de large et 1,5 mm d'épaisseur.

On évapore, au préalable, sur l'extrémité de ces lames deux électrodes épaisses d'aluminium sur lesquelles on soude aux ultrasons deux fils d'aluminium de 100 microns environ. Les lames de silice sont percées à l'aide d'un jet abrasif de manière à faire passer le fil d'aluminium sur

la face opposée pour éviter des courts-circuits avec les caches métalliques.

Un mécanisme réalisé selon le Fig. (VII-2) permet par translations successives d'effectuer tous les déplacements de masques nécessaires



- 1 - position de première évaporation.
- 2 - position intermédiaire permettant l'oxydation anodique en phase gazeuse.
- 3 - position extrême → évaporation de la contre electrode.

à la préparation des échantillons, sans ouverture de l'enceinte.

Dans la position (1) les plaques de quartz sont amenées au-dessus d'un cache en Nickel à travers les ouvertures duquel s'effectue le dépôt de deux rubans d'aluminium de 60 mm de long et 1 mm de large en contact à leur extrémité avec les électrodes.

Dans la position 2 les lames de quartz sont découvertes et on procède à l'oxydation dans un plasma d'oxygène.

Dans la position (3) les films d'aluminium oxydés sont placés au-dessus d'un deuxième cache, et on procède par évaporation, au dépôt des contre-électrodes.

L'homogénéité des épaisseurs de ces dernières étant un point important, les substrats sont placés à une distance des creusets d'évaporation assez grande, 40 cm, pour palier au maximum aux effets de directivité.

Les pressions résiduelles obtenues avant l'évaporation sont typiquement de l'ordre de 4.10^{-9} torr et de 4.10^{-8} à 1.10^{-7} torr pendant l'évaporation. En conséquence, nous pensons que malgré la grande distance séparant les sources des substrats, il ne se produit pas de pollution appréciable des couches métalliques durant l'évaporation.

Deux témoins de verre, solidaires de la partie mobile du manège et placés à côté des lames de quartz, permettent de contrôler les facteurs de transmission de l'une et l'autre électrode en cours d'évaporation. On utilise pour ceci un photomètre Balzers qui permet un contrôle à 1 % près. A cette précision, le coefficient de transmission est constant d'un bout à l'autre d'une même lame.

2) Oxydation anodique en plasma d'oxygène sec

Elle diffère de la méthode déjà décrite en ce sens que le domaine des épaisseurs d'oxyde que l'on désire explorer est considérablement plus étendu que dans l'étude de la conduction électrique.

Pour obtenir des couches épaisses d'alumine on polarise des films d'aluminium à des tensions positives par rapport à la masse du bâti qui sert d'anode dans la décharge gazeuse. Cette polarisation s'effectue à l'aide des fils d'aluminium de 100 μ soudés aux électrodes.

La valeur de cette tension de polarisation conditionne en partie l'épaisseur de la couche d'oxyde. On obtient ainsi des épaisseurs de diélectrique différentes d'une série d'échantillons à l'autre mais nous n'avons pu mettre en évidence une loi précise reliant l'épaisseur de la couche à la valeur de cette tension de polarisation, (94). Il nous semble plutôt que c'est la position de la lame dans le plasma qui joue un rôle prépondérant.

3) Dépôt de la contre-électrode et vérification de l'homogénéité de la couche d'oxyde -

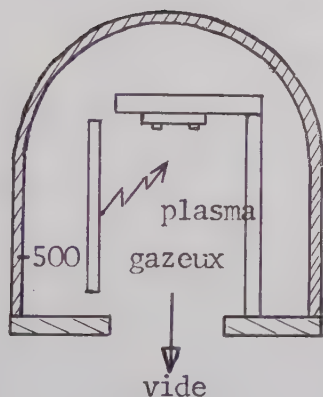


Figure VII-3

Sur les 15 structures réalisées sur la même électrode la dispersion en courant reste toujours inférieure à 5 % ce qui traduit une homogénéité remarquable de la couche d'oxyde.

Dans le cas des épaisseurs supérieures à 40 Å les courants deviennent trop faibles, et le contrôle est effectué par une mesure de capacité à 1000 Hz avec un pont Métrix ou General Radio. La précision est de l'ordre de 2 %.

Les surfaces des échantillons sont contrôlées avec une machine à diviser au 1/200 de mm. La précision de chaque point est de l'ordre de 1/100 de mm car les bords des films métalliques sont plus ou moins nets. La précision sur la surface est donc voisine de 5 pour cent et celle sur l'épaisseur déduite de capacité de 7 %.

Ce chiffre représente la limite des variations de l'épaisseur d'oxyde d'un bout à l'autre d'une même électrode.

4) Dépôt de contre-électrodes à profil prédéterminé -

Pour étudier la variation du courant photoélectrique avec l'épaisseur de la contre-électrode, nous avons réalisé des séries de dispositifs dans lesquels l'épaisseur de la contre-électrode varie de façon continue et prédéterminée.

On utilise dans ce but un cache tournant à secteur d'ouverture variable. L'épaisseur du dépôt est proportionnelle au temps d'exposition au jet de particules métalliques à condition que la vitesse de rotation du cache soit suffisamment grande pour que les variations de vitesse d'évaporation soient pratiquement sans effet.

Comme il ne nous était pas possible d'obtenir des passages tournants grande vitesse qui permettent de travailler en ultra-vide nous utilisons un petit moteur synchro SAPMI débarrassé de tous ses éléments en matière plastique, et placé directement dans l'enceinte.

Après un dégazage initial les performances du bâti à ultra-vide sont absolument inchangées et on dispose ainsi d'une vitesse de rotation de 3000 tours/minute. Le masque tournant est réalisé dans une feuille d'aluminium de 5/10⁰mm d'épaisseur afin de réaliser un compromis entre sa rigidité et les vibrations engendrées par le manque d'équilibrage dynamique.

Dans les premières manipulations nous utilisons un disque de Talbot analogue à celui décrit par MALE (71) qui nous permettait d'obtenir des structures dont l'épaisseur des contre-électrodes croissait en progression arithmétique. Un contrôle électrique à la sortie de l'évaporateur permettait d'éliminer les échantillons en court circuit.

Notre technique de l'oxydation en plasma, du nettoyage et des manipulations des supports s'étant améliorée nous avons remplacé le disque de TALBOT par un cache à pourtour en spirale « archimède » qui nous permet d'obtenir une couche métallique dont l'épaisseur croît de manière linéaire avec la distance sur une longueur de 45 mm.

L'aire utile des éléments réalisés est de 45 mm^2 et la proportion de courts-circuits avec les couches d'oxyde les plus minces est de l'ordre de 20 à 50 % seulement.

Le facteur de transmission du témoin de verre correspond à celui de la couche d'épaisseur maximale, dont l'épaisseur massique est déterminée à l'aide d'une balance à quartz vibrant "Sloan Instruments".

VII-2 - Dispositif expérimental -

L'étude expérimentale de l'émission photoélectrique des métaux est toujours assez délicate à cause de la faible amplitude des photocourants. Ceci résulte des valeurs élevées des travaux de sortie et de la forte réflectivité des surfaces métalliques qui s'opposent à la pénétration de la lumière.

Cette étude est facilitée ici par l'abaissement du seuil voisin de 2 eV seulement aux contacts métal-alumine mais compliquée par la faible impédance interne des photodiodes.

En effet dans nos expériences les courants sont de l'ordre de 10^{-9} A , l'impédance interne de la structure de 10^3 à $10^4 \Omega$ seulement, ce qui correspond à une différence de potentiel aux bornes de l'ordre du microvolt.

Nous avons donc essayé d'obtenir à la fois le maximum d'intensité lumineuse compatible avec une bonne définition de l'énergie incidente $h\nu$ et un dispositif de mesure aussi sensible que possible.

1) Montage optique -

La source lumineuse utilisée est une lampe à vapeur de mercure sous haute pression type HBO 100 W2 dont la brillance est de $170\,000 \text{ cd/cm}^2$ et le champ de luminance de $0,25 \times 0,25 \text{ mm}^2$. Son alimentation à partir du secteur 48 volts continu dont nous disposons pose quelques problèmes si on veut obtenir un fonctionnement stable.

Le spectre d'émission de cette lame est celui des raies principales du mercure avec un fond continu assez important.

Ne disposant pas de monochromateur pour les radiations visibles et ultra-violettes nous avons utilisé 7 filtres interférentiels ou multidiélectriques dont les bandes passantes comprises entre 35 et 150 Å sont centrées sur les énergies suivantes exprimées en électron-volts.

hveV	3,72	3,39	3,08	2,84	2,27	2,14	1,9
------	------	------	------	------	------	------	-----

Compte tenu du spectre de raies le $\Delta\lambda$ est voisin de 50 Å⁰ ce qui donne

$$\frac{\Delta h \nu}{h \nu} \neq 2 \% \text{ dans le plus mauvais cas.}$$

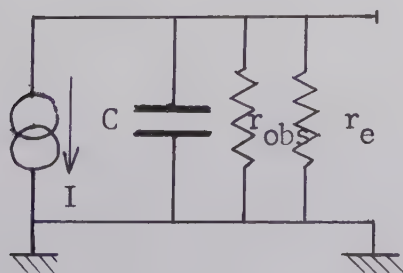
Une lentille de quartz permet d'obtenir une image de la source de diamètre voisin de 1,5 mm.

L'énergie incidente ainsi obtenue est suffisante mais on ne dispose que d'un nombre limité de raies et ceci est gênant. Il aurait été souhaitable de disposer d'un monochromateur suffisamment lumineux et d'une source à grande luminance présentant un spectre quasi continu.

2) Amplificateur et détecteur -

Choix de la méthode de mesure.

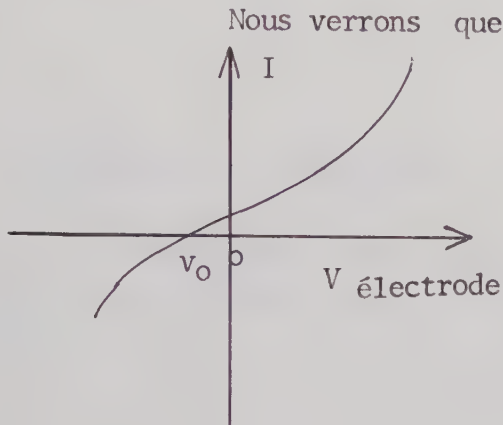
On peut à priori mesurer soit le courant de court-circuit débité par la photodiode soit la tension photovoltaïque qui apparaît



à ses bornes quand on la relie à un récepteur à très forte impédance d'entrée. En fait compte tenu de la faible impédance interne de la cellule émettrice, les deux méthodes ne sont pas équivalentes.

Figure VII-4

Le schéma électrique équivalent comporte un générateur de courant photoélectrique monté en parallèle sur la résistance d'entrée de l'appareil de mesure r_e , la résistance d'obscurité de la diode r_{ohs} et sa capacité C.



Les caractéristiques courant photoélectrique-tension aux bornes de l'échantillon, ont l'allure générale ci-contre et que l'amplitude du courant, pour une valeur quelconque de V, est proportionnelle au flux lumineux incident $W(h\nu)$.

Dans ces conditions on peut en première approximation, sans préjuger de la nature physique de cette proportionnalité, confondre la caractéristique avec une droite entre V_0 et 0 et écrire :

$$I_{ph} = \frac{V - V_0}{r}, r \text{ étant inversement proportionnel au flux}$$

incident $W(h\nu)$. On a donc finalement :

$$\frac{V - V_0}{r} = -C \frac{dV}{dt} - V \cdot \left(\frac{1}{r_{ohs}} + \frac{1}{r_e} \right)$$

soit en posant :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_{ohs}} + \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r}$$

$$\frac{V}{R} - \frac{V_0}{r} = -C \frac{dV}{dt}$$

qui par intégration conduit à :

$$V = \frac{R}{r} V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (\text{VII-2-1})$$

A- Mesures sur un ampèremètre -

On désigne sous ce terme tout système à impédance d'entrée beaucoup plus faible que la résistance d'obscurité de la cellule et que r .

L'expression ci-dessus devient :

$$V_{\text{mesuré}} = V_0 \cdot \frac{r_e}{r} \left(1 - e^{-\frac{t}{r_e \cdot C}} \right) \quad \text{ou encore}$$

$$V_{\text{mesuré}} = kW_{(h\nu)} V_0 r_e \left(1 - e^{-\frac{t}{r_e \cdot C}} \right) \quad (\text{VI-2-2})$$

La constante de temps est imposée par le circuit de mesure et l'amplitude du signal mesuré est proportionnelle au flux lumineux incident.

B- Mesures sur un voltmètre -

Par opposition au cas précédent, on désigne sous ce terme tout dispositif dont la résistance d'entrée est supérieure à la résistance d'obscurité de la diode ou au moins du même ordre de grandeur.

En posant :

$r_e = r_{obs}$ on aboutit à

$$V = \frac{r_e/r}{(1+b) + r_e/r} \cdot V_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r} + \frac{1+b}{r_e}$$

La constante de temps dépend non seulement de la résistance d'entrée et du rapport

$$b = \frac{r_e}{r_{obs}} \quad \text{mais aussi du flux lumineux incident.}$$

Plus celui-ci est important plus la constante de temps est faible.

De plus l'amplitude de la tension mesurée dépend de la résistance d'obscurité et n'est proportionnelle au flux que si $1+b > \frac{r_e}{r}$.

Il est délicat de comparer quantitativement les résultats obtenus **par** cette méthode avec des diodes d'impédances très différentes. En fait la situation est d'ailleurs plus compliquée puisqu'il n'existe pas de relation exactement linéaire courant-tension.

Quoiqu'il en soit, dans un tel montage, la constante de temps qui est de l'ordre de grandeur de Cr_{obs} peut être très importante. En effet les capacités sont voisines de 10^{-9} à 10^{-8} Farad et les résistances d'obscurité des diodes les plus épaisses de 10^{10} à $10^{11} \Omega$. On obtient des constantes de temps de 10 à 10^3 secondes que nous avons effectivement observées avec un voltmètre Keithley à impédance d'entrée voisine de 10^{14} ohms.

Les seules mesures commodes à mettre en oeuvre, et permettant des comparaisons d'un échantillon à l'autre, sont donc des mesures de photocourants.

Avant de décrire le montage utilisé précisons quelques ordres de grandeur pour des structures dont la surface est voisine de 1 mm^2

Pour les épaisseurs d'oxyde les plus faibles l'impédance interne à l'origine $V = 0$ est de l'ordre de $10^3 \Omega$ à $10^4 \Omega$, la capacité voisine de $2 \cdot 10^{-8}$ Farad et les photocourants compris entre 10^{-8} et 10^{-9} ampère avec la source que nous utilisons.

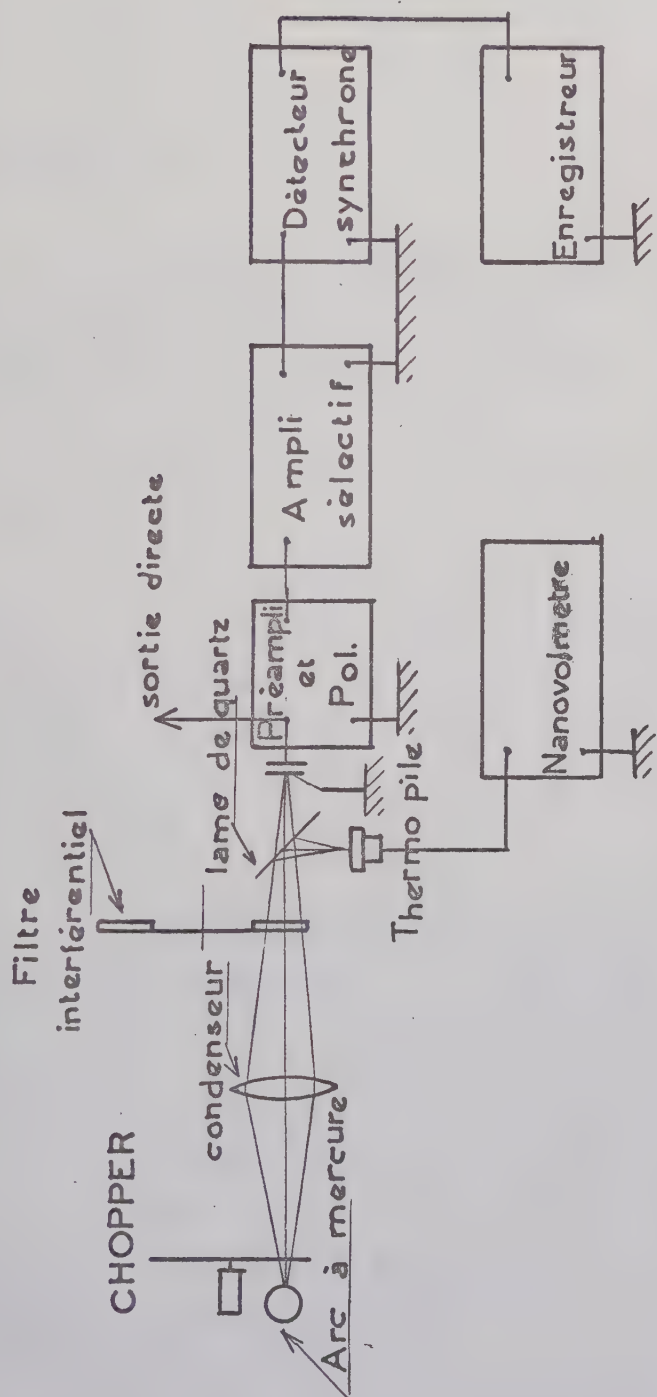
Si on prend une impédance d'entrée dix fois plus petite que l'impédance interne la tension d'entrée est au maximum égale à $10 \mu V$ et la constante de temps de l'ordre de 10^{-4} secondes. Pour les épaisseurs d'oxyde les plus grandes la résistance d'obscurité atteint 10^8 à $10^{10} \Omega$, la capacité $2 \cdot 10^{-9}$ à $3 \cdot 10^{-9}$ Farad et les photocourants 10^{-10} à 10^{-11} ampère. C'est cette fois la valeur de la constante de temps qui impose celle de la résistance d'entrée et les tensions mesurées sont ici encore inférieures à $10 \mu V$.

Si on veut mesurer ces courants avec un rapport signal-bruit intéressant il faut pouvoir détecter au moins le dixième de microvolt. Dans le cas où la surface du dispositif est plus importante, celle de l'image lumineuse étant constante, il faut en fait une sensibilité au moins 10 fois supérieure c'est à dire pouvoir détecter le centième de micro-volt.

Les appareils à courant continu du commerce ne correspondant pas aux spécifications ci-dessus, sauf dans le cas des diodes les plus minces, nous avons utilisé une technique alternative par modulation du faisceau lumineux, qui élimine en outre tous les effets thermoélectriques.

L'appareillage électronique comprend essentiellement (Fig. VII-5).

1) Un préamplificateur à faible bruit avec un tube d'entrée E 810 F dont on peut ajuster la résistance de grille. Dans le même boîtier sont montés les dispositifs de polarisation. Toute l'alimentation est faite par piles pour éviter au maximum l'influence du secteur à 50 Hz et de ses harmoniques. Une sortie directe permet de contrôler périodiquement les contacts sur la diode avec un traceur de caractéristiques ou par mesure de capacité, elle permet aussi éventuellement des mesures en courant continu.



SHÉMA DU MONTAGE UTILISÉ POUR LA MESURE
DE L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE INTERNE

2) Un amplificateur sélectif General Radio accordé sur la fréquence de modulation

3) Un détecteur synchrone P.A.R.

Le signal de référence est fourni par une cellule placée devant le disque modulateur. Le détecteur synchrone comporte un dispositif interne pour l'accord des phases et permet de mesurer l'amplitude de la composante en phase et de la composante en quadrature.

4) Un enregistreur à deux voies.

Une partie du flux lumineux incident est renvoyée par une lame de quartz à faces parallèles sur une thermopile à radiation dont la réponse, indépendante de la longueur d'onde est mesurée sur un nanovoltmètre 148 Keithley. La précision dans la mesure des photocourants est de l'ordre de 3 % et dans celle de l'énergie incidente est de l'ordre de 5 %.

Nous avons vérifié à plusieurs reprises en plaçant la thermopile à la place des échantillons que le rapport des énergies incidentes pour diverses longueurs d'onde est bien le même aux erreurs d'expériences près c'est à dire que dans le domaine spectral exploré la dispersion du facteur de réflexion du quartz n'affecte pas les résultats.

Le signal minimum que l'on peut détecter avec le montage décrit ci-dessus est de l'ordre de 10 à 20 nanovolts. La fréquence de modulation peut être modifiée entre 30 et 1200 Hz par changement du disque modulateur. La plupart des mesures ont été faites avec une fréquence de 300 périodes/seconde.

Les quelques mesures faites en courant continu l'ont été en utilisant un pico ampèremètre Keithley 409.

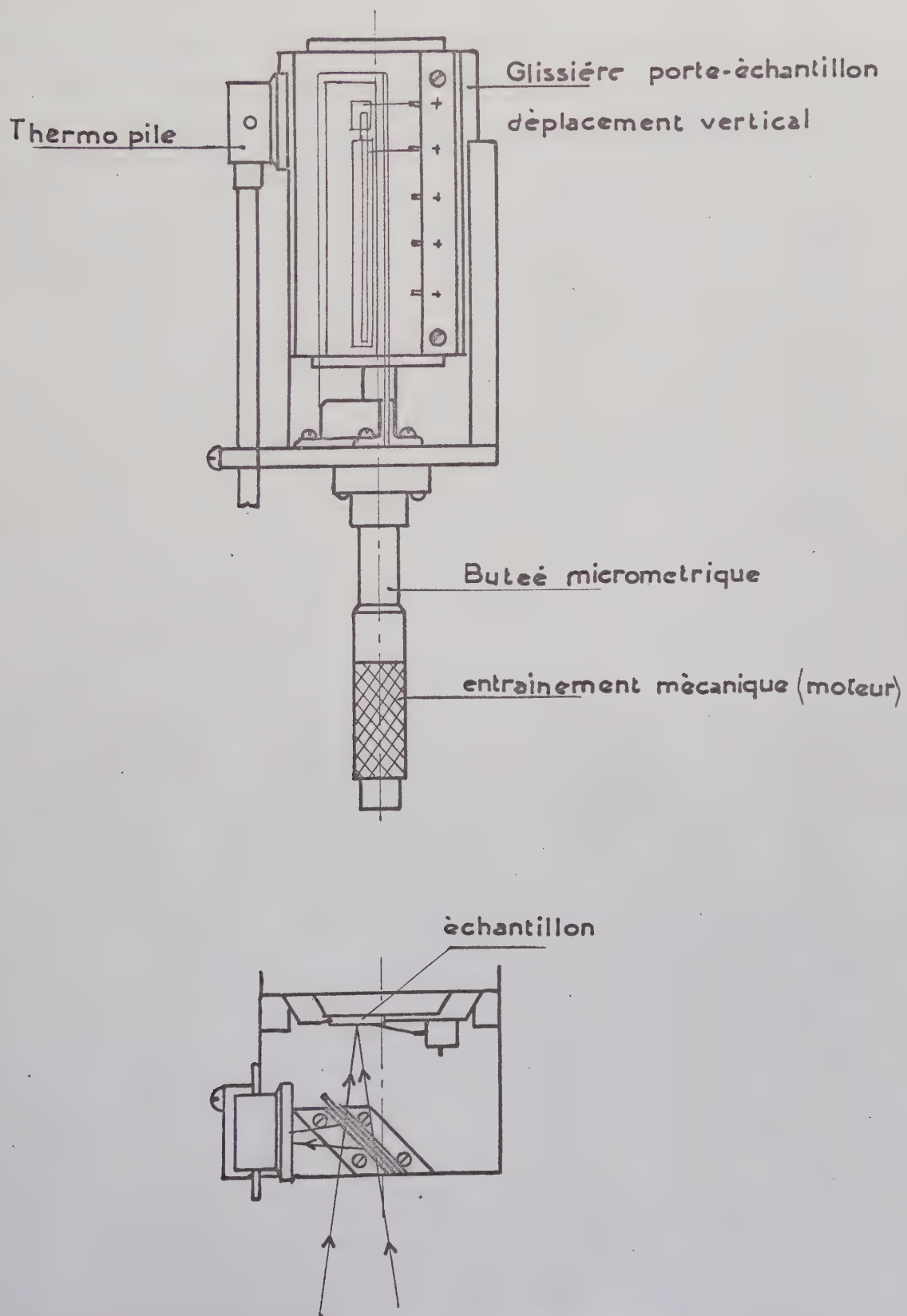


Fig VII 6

Le montage des supports de quartz et le système permettant leur déplacement devant le faisceau lumineux sont représentés sur la figure(VII-6).

Les contacts électriques sont pris par microsoudure aux ultrasons et laque conductrice.

CHAPITRE - VIII -



ETUDE DE LA BARRIERE DE POTENTIEL



VIII-1 Variation du seuil photoélectrique avec la nature de la contre-électrode.

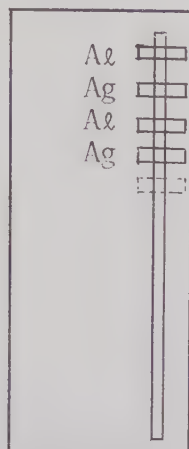


Figure VIII-1

Conformément à la terminologie utilisée dans l'étude de l'effet tunnel nous désignerons par électrode le film d'aluminium sur lequel on fait croître l'oxyde et affecterons l'indice 2 aux quantités qui la caractérisent. Sur une même électrode dont l'épaisseur est supérieure à 1000 Å on évapore successivement deux séries de cinq contre-électrodes.

Les métaux utilisés sont l'aluminium, l'argent et l'or. *

Dans notre équipement nous ne disposions que de trois creusets indépendants de sorte qu'il n'était pas possible d'évaporer, sans ouverture de l'enceinte, l'électrode et quatre contre-électrodes, de nature différente ; les résultats obtenus appartiennent donc à des préparations successives. l'Aluminium sert toujours de référence ce qui permet de contrôler la reproductibilité des résultats ; nous avons tout lieu de penser que ceux-ci ne seraient pas différents si toutes les évaporations avaient été effectuées au cours d'un même cycle.

Les figures, VIII- (2)(3)et(4) représentent les diagrammes de FOWLER obtenus avec une épaisseur d'oxyde e , déterminée par capacité, voisine de 50 Å et des contre-électrodes présentant un facteur de transmission voisin de 25 % pour la radiation $\lambda = 5460 \text{ Å}$. En ordonnées est portée la racine du rendement par photon incident en unités arbitraires.

* Remarque - Nous avons fait aussi une étude des structures $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ dont les résultats sont exposés chapitre IX -

CHAPITRE - VIII -



ETUDE DE LA BARRIERE DE POTENTIEL

VIII-1 Variation du seuil photoélectrique avec la nature de la contre-électrode.

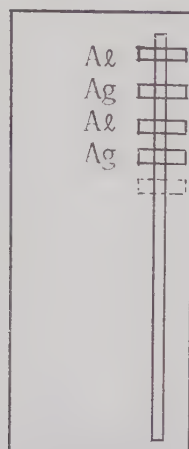


Figure VIII-1

Conformément à la terminologie utilisée dans l'étude de l'effet tunnel nous désignerons par électrode le film d'aluminium sur lequel on fait croître l'oxyde et affecterons l'indice 2 aux quantités qui la caractérisent. Sur une même électrode dont l'épaisseur est supérieure à 1000 Å on évapore successivement deux séries de cinq contre-électrodes.

Les métaux utilisés sont l'aluminium, l'argent et l'or. *

Dans notre équipement nous ne disposions que de trois creusets indépendants de sorte qu'il n'était pas possible d'évaporer, sans ouverture de l'enceinte, l'électrode et quatre contre-électrodes, de nature différente ; les résultats obtenus appartiennent donc à des préparations successives. l'Aluminium sert toujours de référence ce qui permet de contrôler la reproductibilité des résultats ; nous avons tout lieu de penser que ceux-ci ne seraient pas différents si toutes les évaporations avaient été effectuées au cours d'un même cycle.

Les figures, VIII- (2)(3)et(4) représentent les diagrammes de FOWLER obtenus avec une épaisseur d'oxyde e , déterminée par capacité, voisine de 50 Å et des contre-électrodes présentant un facteur de transmission voisin de 25 % pour la radiation $\lambda = 5460$ Å . En ordonnées est portée la racine du rendement par photon incident en unités arbitraires.

* Remarque - Nous avons fait aussi une étude des structures $Al-Al_2O_3-Mg$ dont les résultats sont exposés chapitre IX -

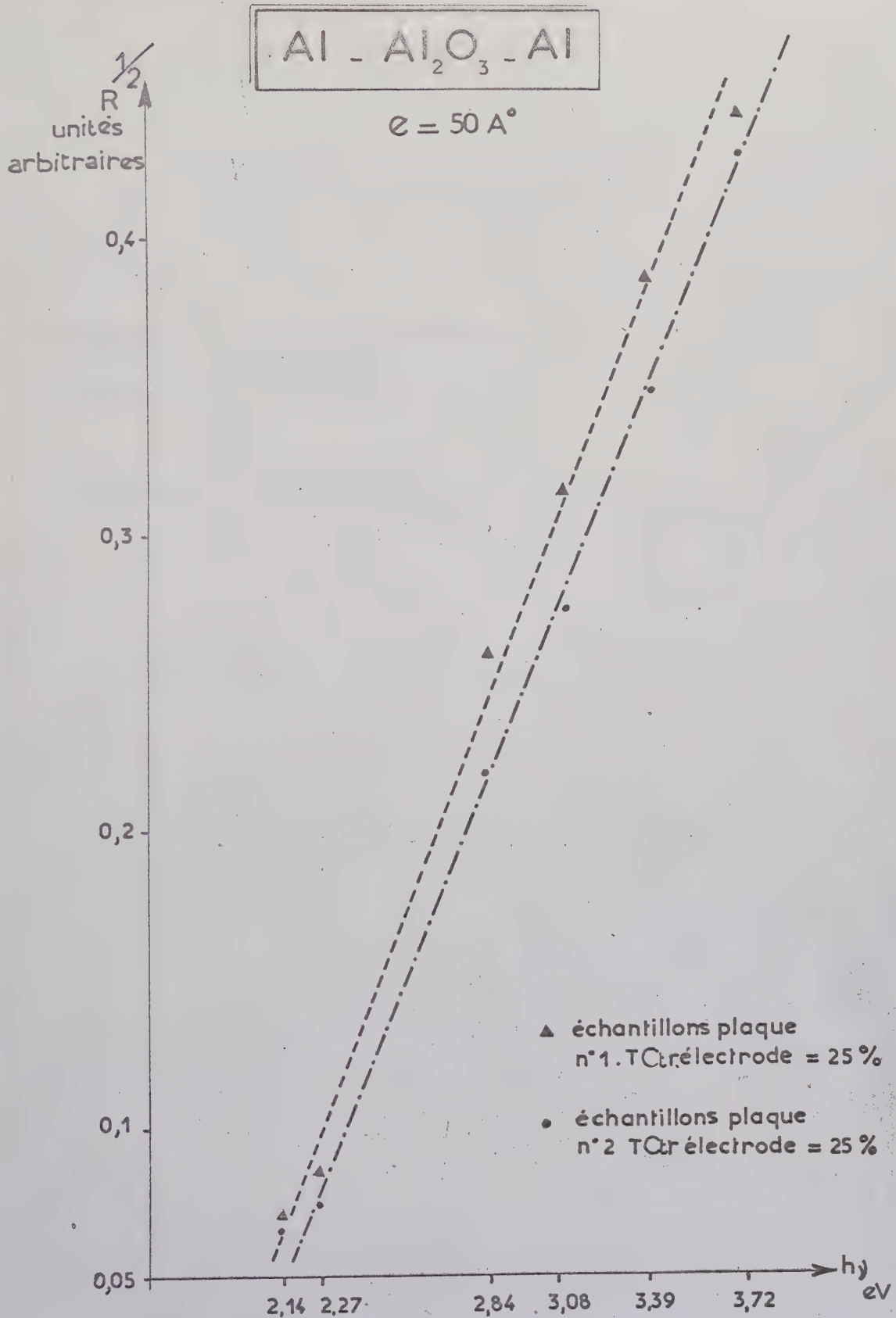


Fig: VIII 2



$$e = 50 \text{ A}^\circ$$

 $R^{1/2}$

unités arbitraires

- Δ Echantillons n°1
 $\dagger$
 $*$ Echantillons n°2
- $\bullet$ Echantillons n°3
- } même préparation
 mais deux plaques
 différentes, $e=50 \text{ A}^\circ$
- } préparation différente
 $e=45 \text{ A}^\circ$

2

1

2,14 2,27

2,84

3,39

3,72

 $\gamma \quad h\nu \quad \text{eV}$

Les points sont toujours les points moyens de trois échantillons.

Fig : VIII 3

$R^{1/2}$ unités arbitraires

Al - Al₂O₃ - Au
 $>10^3 \text{ \AA} \quad 50 \text{ \AA} \quad T_{546} = 30\%$

- Epaisseur d'oxyde déterminée
 par capacité $\approx 50 \text{ \AA}$.

- * points moyens de trois échantillons.

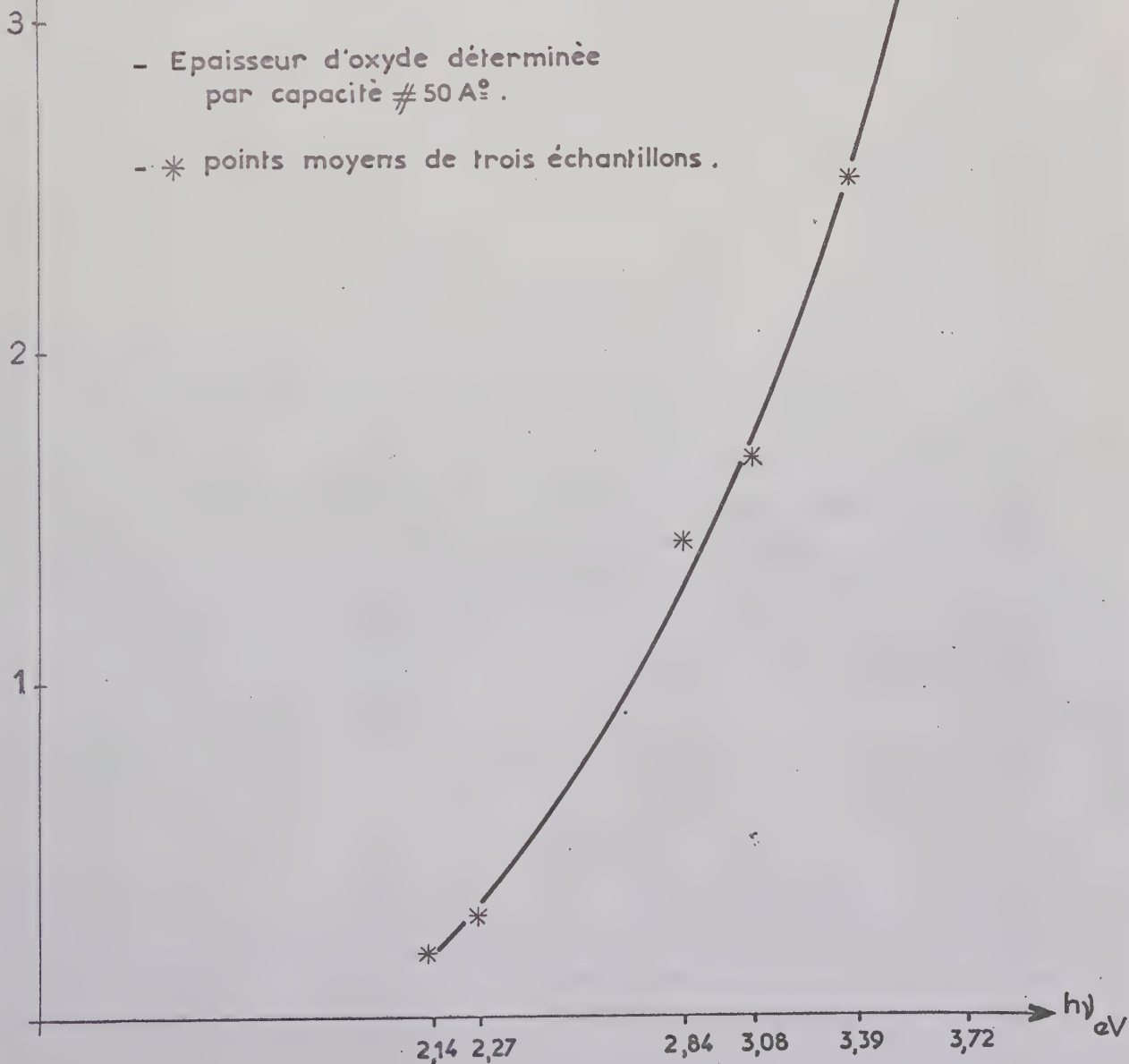


Fig. VIII 4

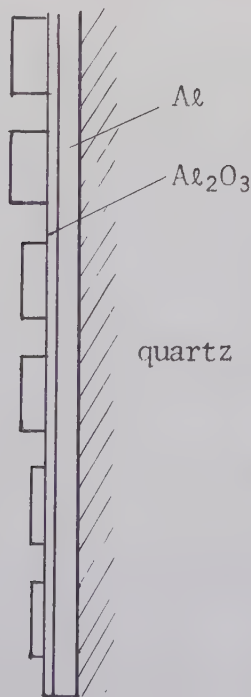
Suivant le métal étudié on est conduit à modifier le gain de l'amplificateur et il ne faut pas attribuer de signification au rapport des ordonnées des différentes courbes.

Comme on s'en rend compte les points expérimentaux s'alignent bien dans les cas des contre-électrodes d'Al et d'Ag, mais par contre dans le cas d'une contre-électrode d'or la courbe expérimentale s'écarte nettement d'une droite. On ne peut dans ce cas attribuer une valeur au seuil photoélectrique avec le petit nombre de points dont nous disposons. Il faudrait une variation quasi continue de l'énergie incidente pour espérer effectuer cette détermination avec une précision convenable.

Dans le cas des diodes Al-Al₂O₃ - Al, la hauteur maximale de la barrière de potentiel déduite de ces expériences est égale à 1,9 électrons-volts $\pm$ 0,05.

Avec un couple Al - Ag elle est égale à 2,25 $\pm$ 0,05.

VIII-2 Variation du seuil avec l'épaisseur de la contre-électrode -



On évapore sur une même électrode d'aluminium oxydé des contre-électrodes dont l'épaisseur croît en progression arithmétique. L'homogénéité d'épaisseur de la couche d'oxyde est vérifiée ici par la caractéristique courant-tension d'effet tunnel.

Les épaisseurs maximales que l'on peut utiliser correspondent à un facteur de transmission voisin de 10 %. Pour des épaisseurs supérieures la décroissance du signal photoélectrique rend les erreurs expérimentales trop importantes. Sur la figure VIII-5 sont portés les résultats

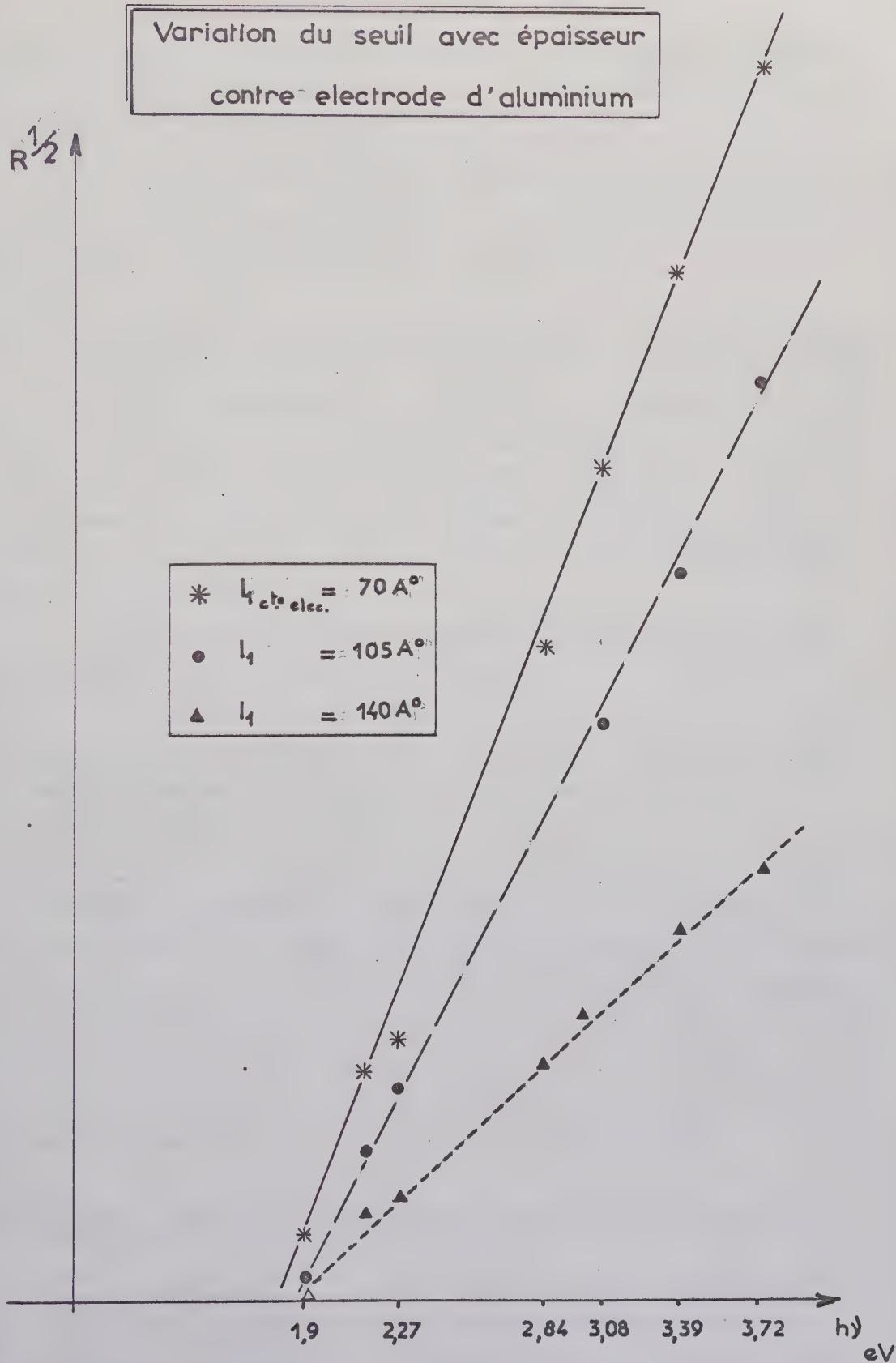


Fig: VIII 5

relatifs à des contre-électrodes en aluminium. Aux erreurs expérimentales et aux erreurs de tracé près il n'est pas possible de déceler une variation du seuil photoélectrique.

- Avec des contre-électrodes en Ag les résultats sont identiques.
- Avec l'or l'utilisation du diagramme de FOWLER n'est pas satisfaisante et nous n'avons pu faire cette vérification.

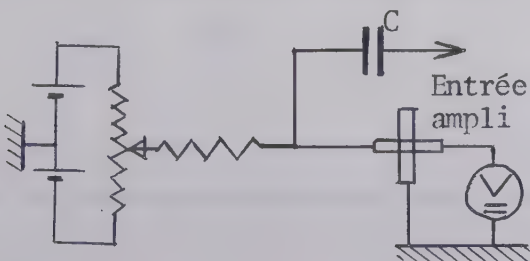
VIII-3 Variation du seuil photoélectrique avec l'épaisseur de la couche d'oxyde -

On dépose simultanément par évaporation cinq électrodes épaisses d'aluminium que l'on oxyde ensuite de manière plus ou moins poussée en les polarisant positivement par rapport à l'anode du plasma gazeux. On dépose ensuite des contre-électrodes d'aluminium de même épaisseur en ayant soin pour cela de disposer les substrats à une distance assez grande du creuset.

La détermination du seuil photoélectrique par la méthode de FOWLER, figure VIII-6, met deux faits en lumière :

- 1) La valeur du seuil photoélectrique est une **fonction** croissante de l'épaisseur d'oxyde ce qui a priori est en très bon accord avec le modèle d'un contact métal-isolant.
- 2) L'utilisation du diagramme de FOWLER semble de moins en moins justifiée quand l'épaisseur d'oxyde croît. Ceci peut résulter de l'influence de la couche d'oxyde sur la probabilité de transfert des photoélectrons et de la variation de cette probabilité avec l'énergie excitatrice. L'importance du rôle joué par l'oxyde, quand l'épaisseur des couches atteint 200 Å et plus, est d'ailleurs **confirmée** par un certain nombre de phénomènes transitoires que nous décrirons ultérieurement.

VIII-4 Caractéristiques courant photoélectrique - tension de polarisation -



Un dispositif de polarisation schématisé ci-contre permet d'appliquer à la structure sous illumination des tensions continues comprises entre -4,5 et + 4,5 volts. Par suite de la décroissance très rapide (quasi

Variation du seuil avec l'épaisseur de la couche d'oxyde

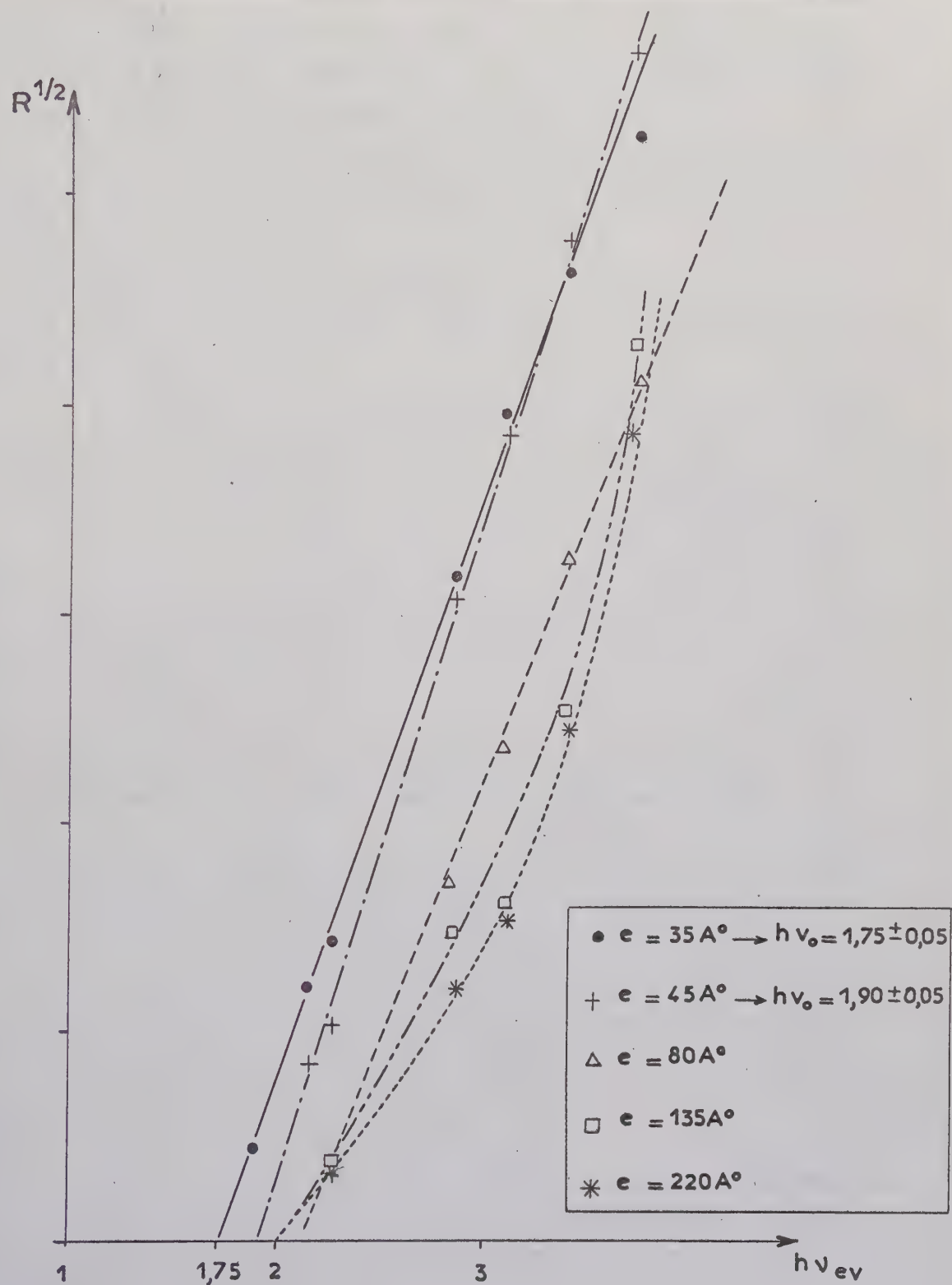


Fig: VIII.6

exponentielle) de la résistance d'obscurité avec la tension appliquée il est important ici de s'assurer que la résistance d'entrée de l'amplificateur est toujours nettement inférieure à celle-là.

Avec les couches d'oxyde les plus minces la résistance d'obscurité peut être de l'ordre de quelques centaines d'ohms / mm^2 et il est très difficile de tracer ces caractéristiques.

Les figures VIII-7 et VIII-8 représentent les résultats obtenus avec une structure $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ dont l'épaisseur d'oxyde déterminée par capacité est égale à 80 Å .

Le rendement est compté positivement quand les électrons sont émis en majorité par la contre-électrode c'est à dire quand le courant photoélectrique est dirigé de l'électrode vers la contre-électrode.

Il est très important dans ce genre de mesures de faire défiler successivement les diverses longueurs d'onde excitatrices pour chaque valeur de la tension de polarisation et de ne pas balayer en tension pour chaque valeur de $h\nu$. En effet pour les tensions les plus fortes le champ électrique interne est de l'ordre de 5.10^6 à 1.10^7 V/cm et l'on risque d'obtenir des ruptures partielles du diélectrique ou tout au moins des déformations permanentes de la structure de la barrière de potentiel en cours de mesures aux tensions élevées.

La figure VIII-9 montre le genre de résultats que l'on obtient si on ne prend pas cette précaution. Au cours du balayage en tension pour $h\nu = 3,39$ eV il y a eu modification définitive de la structure et les valeurs du rendement obtenues pour $h\nu = 3,72$ eV sont trop faibles. Cette déformation permanente est confirmée par l'utilisation du diagramme de FOWLER (fig.8-9) qui fait apparaître un déplacement du seuil photoélectrique de 2,2 à 2,4 eV vraisemblablement dû à des claquages de points de moindre épaisseur.

Comme on peut le voir sur la figure 8-7 ces caractéristiques courant tension présentent une partie plus ou moins saturée pour des tensions positives électrode, contre-électrode et leur allure générale est sensiblement parabolique.

Al . Al₂O₃ . Al

$e = 80 \text{ A}^\circ$

$$R = \frac{I}{W_L} \cdot h\nu$$

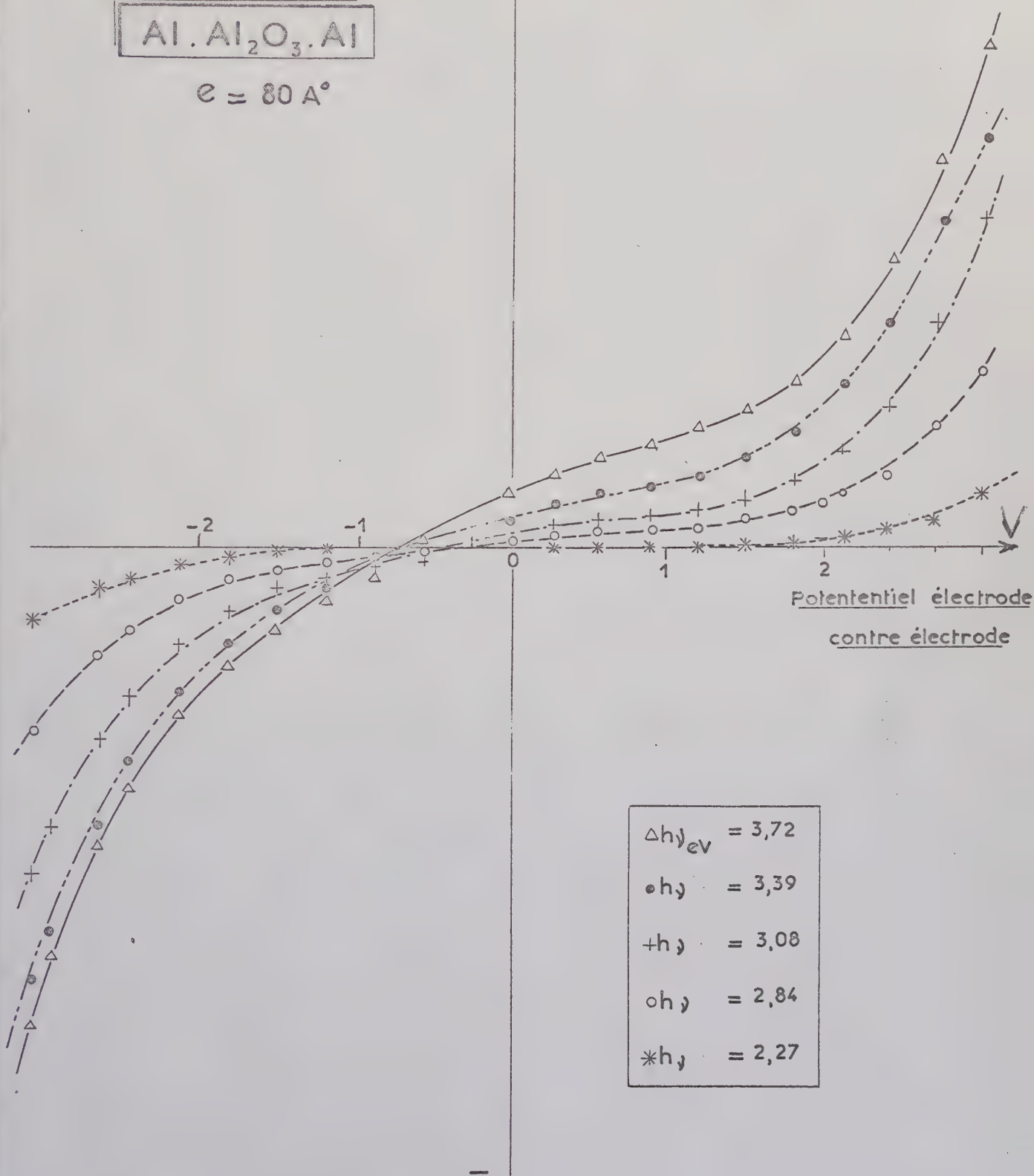
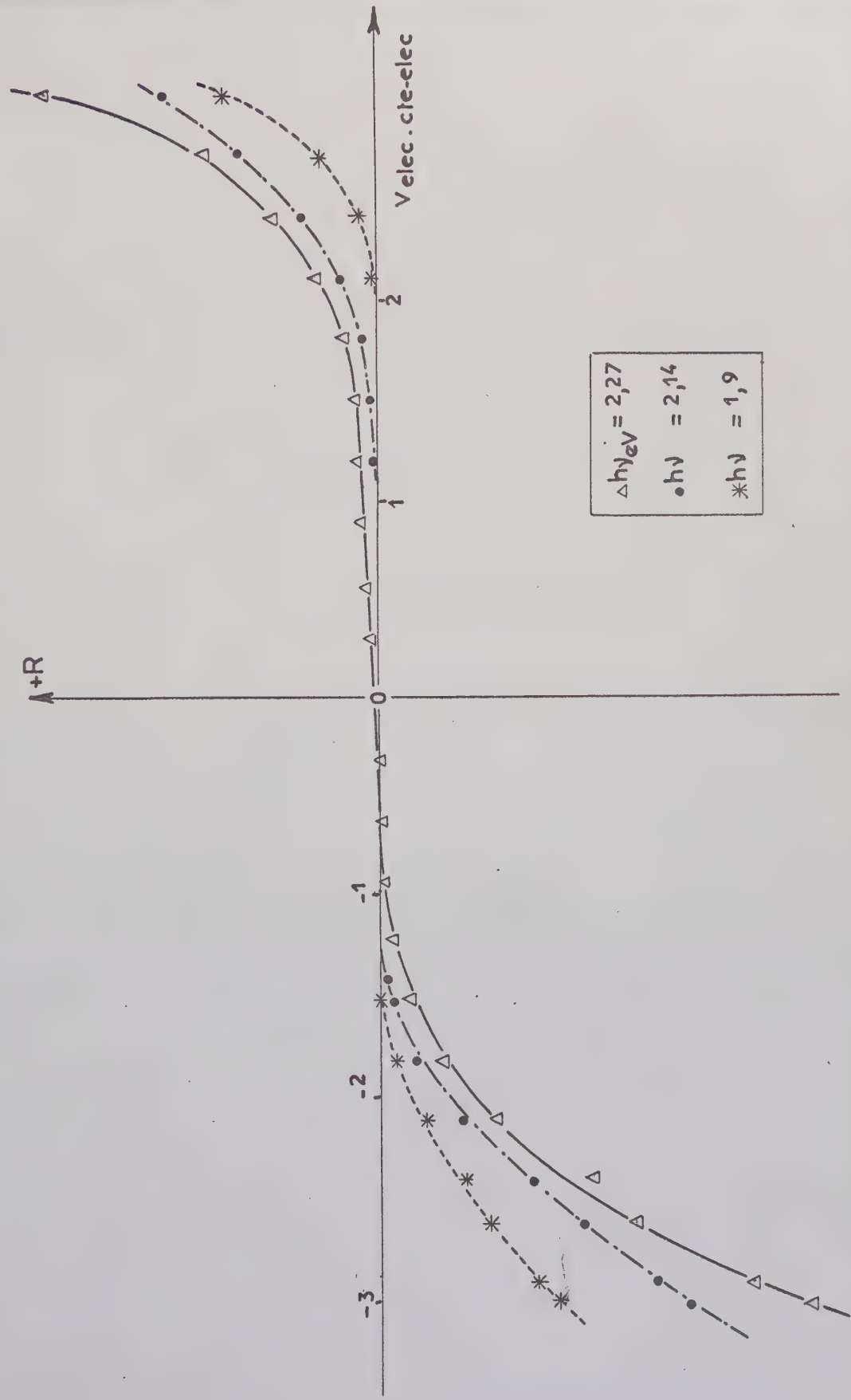


Fig: VIII 7

CARACTERISTIQUES $R = f(V)$
 pour $\lambda = 6520$; $\chi = 5800$; $\lambda = 5460$

$Al_2O_3 \cdot Al$

$e = 80 A$



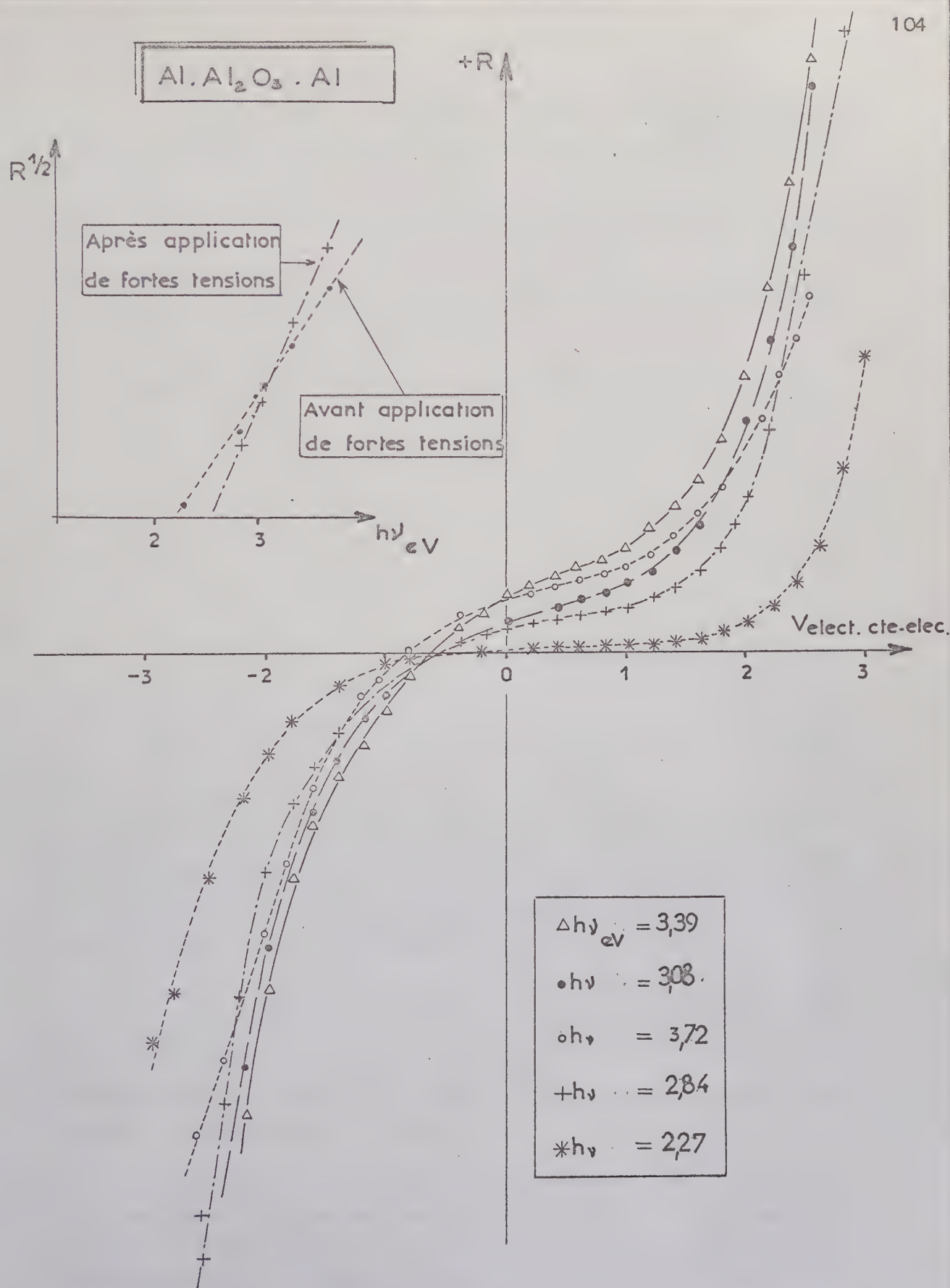


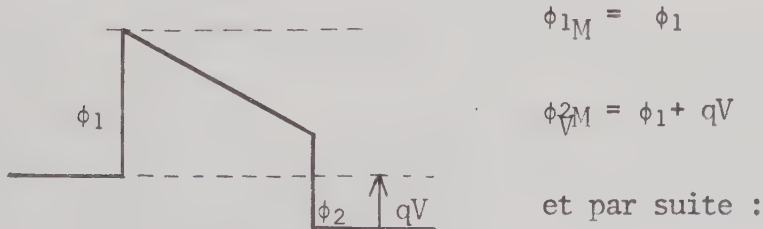
Fig. VIII. 9

Reportons nous à la relation (VI-3-4) établie dans l'hypothèse d'une génération des porteurs dans les électrodes métalliques :

$$\text{VI-3-4} \quad - \quad j = q_1 P_{12} \times (h\nu - \phi_{1M})^2 - Q_2 P_{21} (h\nu - \phi_{2M})^2 \quad \text{et}$$

examinons attentivement les diverses situations énergétiques quand on fait varier la tension de polarisation.

1) Tension électrode, contre-électrode positive : $V_2 \rightarrow 1 = V_2 - V_1 > 0$



$$\bar{j} = q_1 P_{12} \cdot (h\nu - \phi_1)^2 - q_2 P_{21} (h\nu - \phi_1 - qV)^2 \quad (\text{VI-4-1})$$

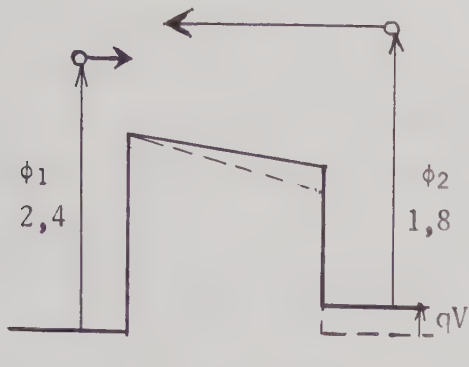
Dans l'hypothèse d'une *barrière indéformable* et si les probabilités de transfert P_{12} et P_{21} ne varient pas trop rapidement en fonction de la polarisation on prévoit bien une variation **parabolique** suivie d'une **saturation** quand tous les électrons émis par l'électrode polarisée négativement, sont collectés par l'autre électrode.

Cette **saturation** doit être d'autant plus marquée que l'énergie excitatrice $h\nu$ est plus faible puisque dans ce cas la contribution de l'électrode 2 cesse très rapidement.

C'est effectivement ce que l'on obtient pour des valeurs positives de la tension V_{21} inférieures à 2 volts.

Au-delà de 2 volts environ on observe une forte croissance du courant photoélectrique qui peut être expliquée par un abaissement du seuil photoélectrique dû au potentiel image engendré dans l'une et l'autre électrode par les charges mobiles traversant l'isolant.

2) Tension électrode contre-électrode négative $V_{21} = V_2 - V_1 < 0$

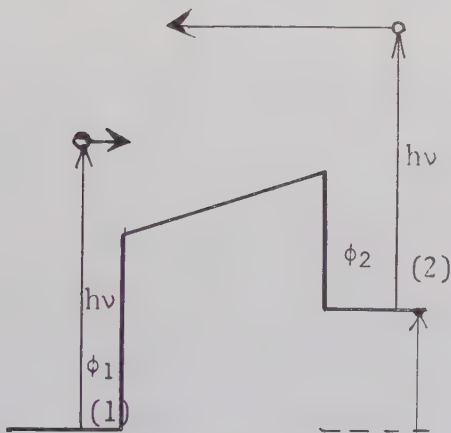


Pour une polarisation nulle le courant d'électrons est dirigé de la contre-électrode (1) à l'électrode (2) et la polarisation négative favorise l'émission à partir de l'électrode (2).

Tant que la valeur absolue $|V|$ de la tension appliquée est inférieure à $\frac{\phi_1 - \phi_2}{q}$ on a comme précédemment

$$\bar{J} = Q_1 P_{12} (h\nu - \phi_1)^2 - Q_2 P_{21} (h\nu - \phi_1 + q|V|)^2 \quad (\text{VIII-4-2})$$

P_{12} et P_{21} fonctions de V



Quand la valeur absolue de la tension appliquée est supérieure à $\frac{\phi_1 - \phi_2}{q}$ la relation (VIII-4-2) doit être remplacée par :

$$\bar{J} = Q_1 P_{12} \cdot (h\nu - \phi_2 - q|V|)^2 - Q_2 P_{21} \cdot (h\nu - \phi_2)^2 \quad (\text{VIII-4-3})$$

et l'on doit s'attendre à nouveau à ce qu'une saturation se produise quand tous les électrons engendrés dans l'électrode (2) sont collectés par la contre-électrode.

Cette saturation, figures VIII-7 et VIII-8, ne se produit que pour les valeurs les plus faibles de l'énergie excitatrice pour des tensions appliquées inférieures à 1,5 volt en valeur absolue. Pour de fortes tensions appliquées on obtient à nouveau une croissance très rapide du courant due vraisemblablement à une déformation de la barrière de potentiel avec abaissement du seuil photoélectrique.

VIII-5 - Variation du seuil photoélectrique avec la tension de polarisation -

Si on s'en réfère à l'hypothèse adoptée l'utilisation d'un diagramme de FOWLER n'est justifiée que dans deux cas limites.

a - En l'absence de polarisation -

$$\bar{j} = (h\nu - \phi_1)^2 (Q_1 P_{12} - Q_2 P_{21})$$

b - Quand le courant dû à l'une des électrodes est nettement supérieur à celui engendré dans l'autre c'est à dire pour des tensions positives ou négatives assez importantes.

Dans le premier cas on aura sensiblement :

$$\bar{j}_1 = Q_1 P_{12} \cdot (h\nu - \phi_1)^2$$

et dans le deuxième

$$\bar{j}_2 = Q_2 P_{21} \cdot (h\nu - \phi_2)^2$$

Les probabilités de transfert et les seuils étant des fonctions de la tension appliquée.

On peut donc dans ces cas limites déterminer pour diverses valeurs de la tension les seuils ϕ_1 et ϕ_2 et comparer avec le résultat calculé en tenant compte du potentiel image.

Les figures VIII-10 et VIII-11 montrent les résultats obtenus sur des diodes Al-Al₂O₃-Al ayant une épaisseur d'alumine e de 80 Å avec des tensions

Variation du seuil avec la tension positive
electrode . contre . electrode $V_{21} > 0$

Al . Al₂O₃ . Al

$e = 80 \text{ A}^\circ$

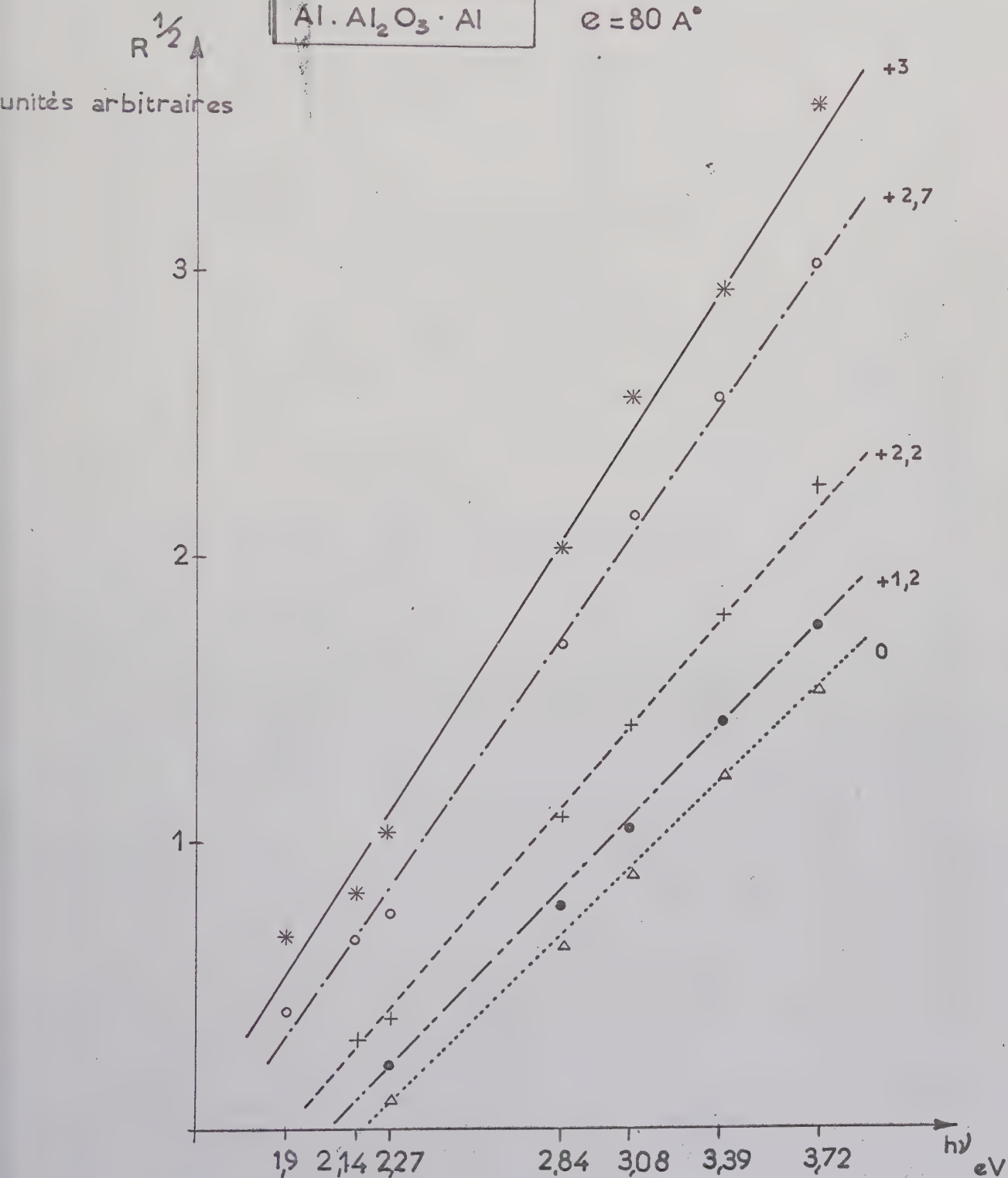


Fig: VIII 10

Variation du seuil avec les tensions positives
 électrode contre-électrode . $V_{21} > 0$

Al Al₂O₃ Al

$e = 80 \text{ Å}^\circ$

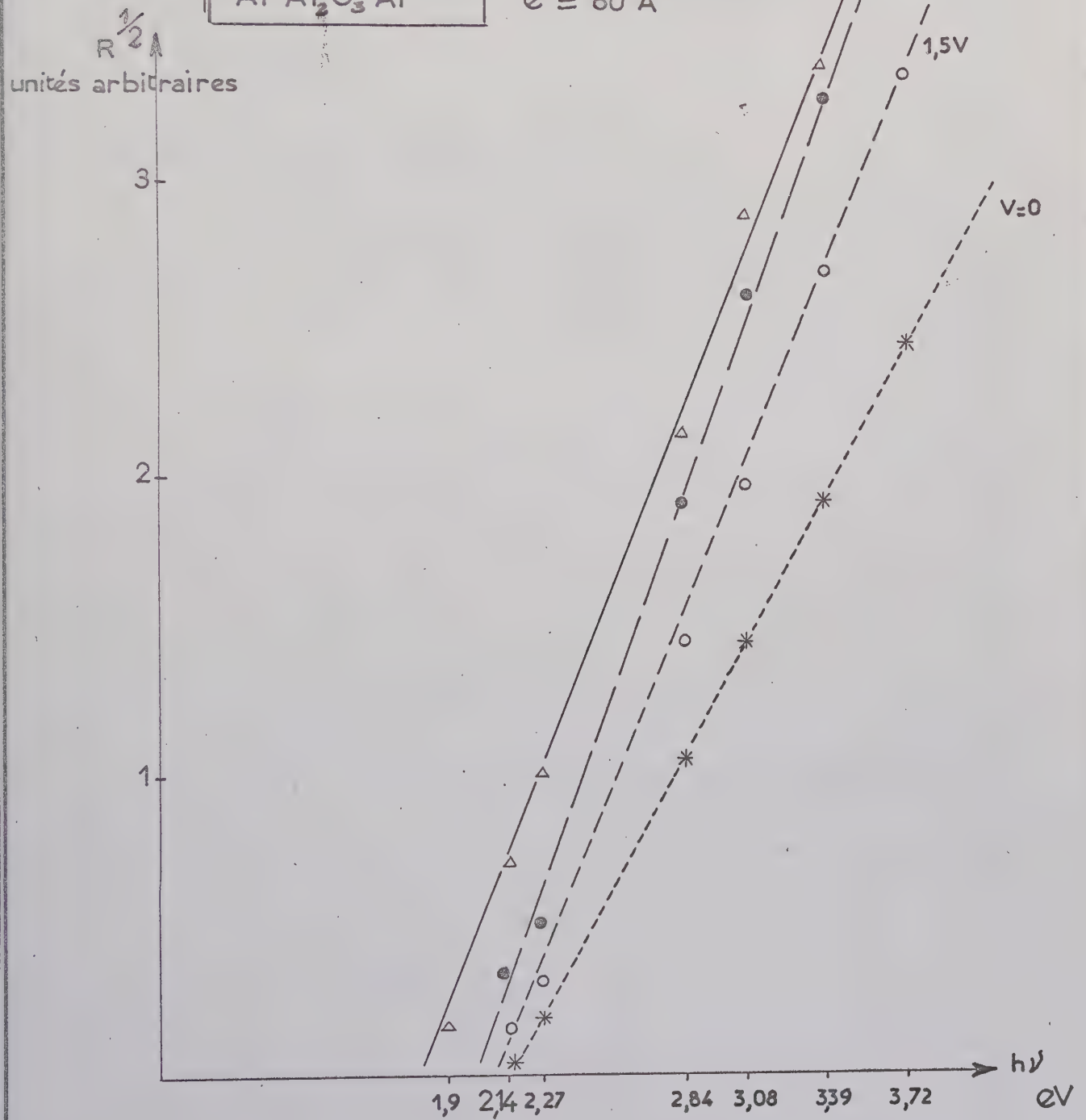


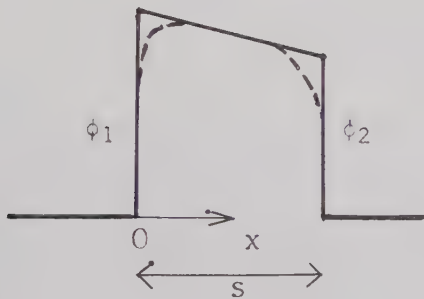
Fig: VIII 11

électrode contre-électrode positives. Elles représentent donc les variations du seuil ϕ_1 avec la tension appliquée.

Les figures VIII-12 et VIII-13 représentent la variation du seuil ϕ_2 avec les tensions négatives électrode contre-électrode.

- Interprétation -

1) Tension-électrode contre-électrode > 0 -



Pour interpréter les variations du potentiel de sortie avec la tension appliquée il est nécessaire de tenir compte du potentiel image engendré par une charge à la position x entre les deux électrodes.

Si on désigne par V la différence de potentiel appliquée entre électrode et contre-électrode, l'énergie potentielle au point x , repérée par rapport au niveau de FERMÍ de l'électrode (1), a pour expression :

$$\phi(x) = \phi_1 - \Delta\phi \frac{x}{s} - qV \frac{x}{s} + V_i \quad (\text{VIII-5-1})$$

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$$

$$q = \text{charge élémentaire}$$

$$V_i = \text{potentiel image.}$$

Variation du seuil avec les tensions négatives
electrode contre electrode . $V_{21} < 0$

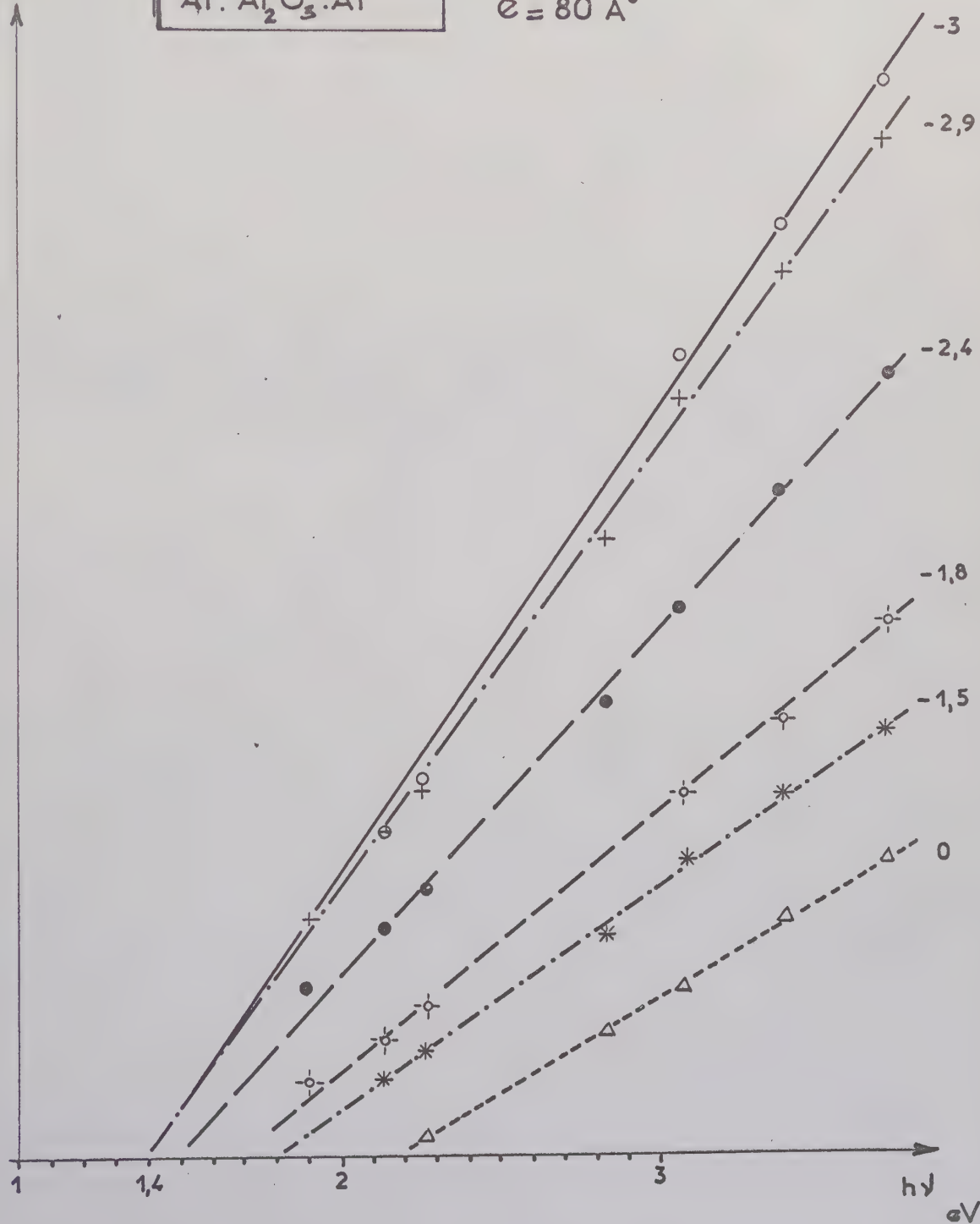
 $R^{1/2} \text{ A}$
 $\text{Al} . \text{Al}_2\text{O}_3 . \text{Al}$
 $e = 80 \text{ A}^\circ$


Fig: VIII 12

Variation du seuil avec les tensions négatives
electrode contre electrode . $V_{21} < 0$

Al . Al₂O₃ . Al

$e = 80 \text{ A}^\circ$

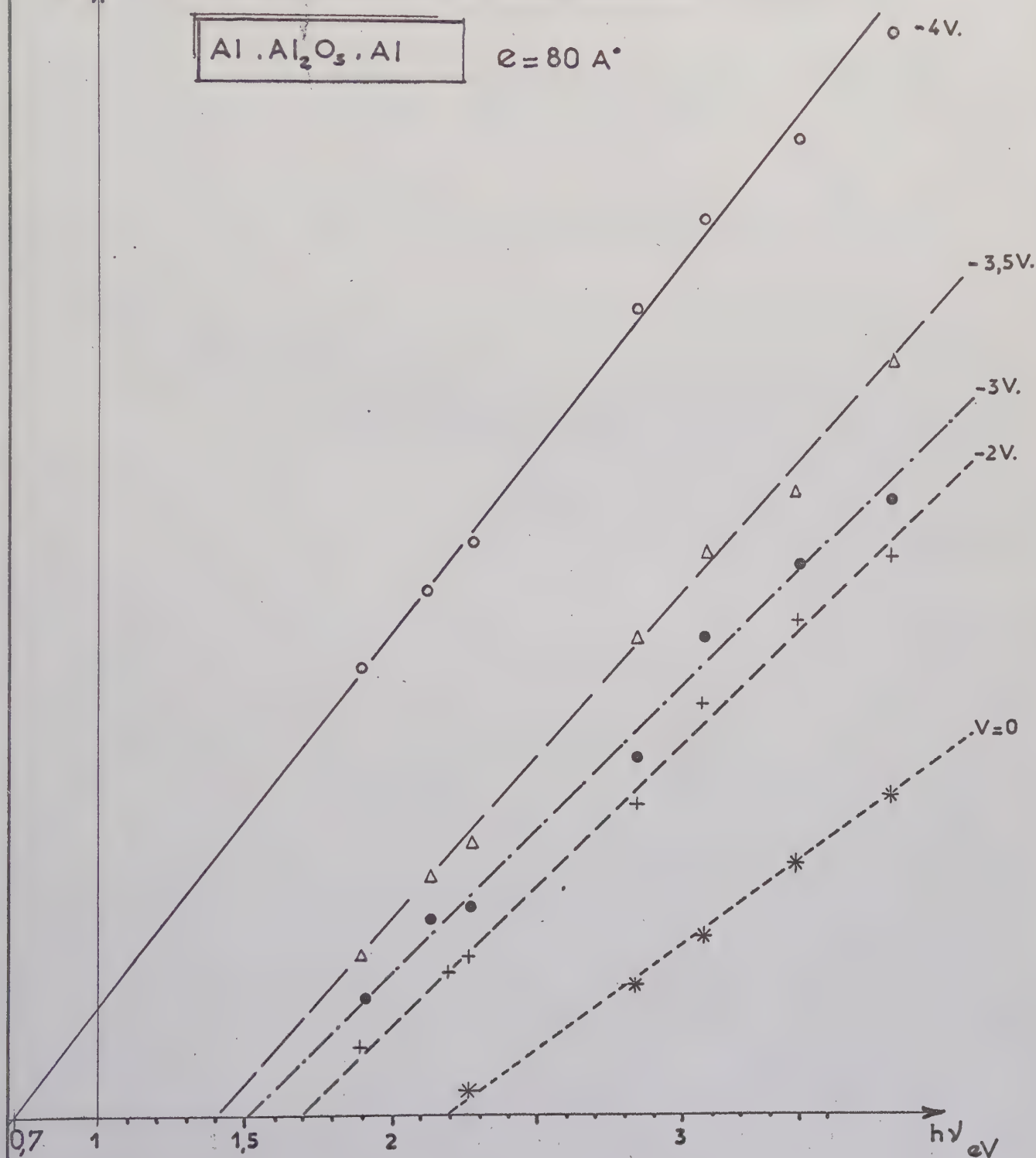


Fig: VIII 13

Une expression approchée de ce potentiel image est donnée par SIMONS (8)

$$V_{iev} = - \left(1,15 \, q^2 \frac{\ln 2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r s} \right) \frac{s^2}{x(s-x)} = - a \frac{s^2}{x(s-x)} \quad (\text{VIII-5-2})$$

x et s mesurées en Å

$\epsilon_0\epsilon_r$ = constante diélectrique de l'isolant

avec

$$a_{eV} = \frac{5,75}{\epsilon_r} \frac{1}{s}$$

La position x_M du maximum de $\phi(x)$ s'obtient par différentiation

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = - \frac{\Delta\phi}{s} - \frac{qV}{s} + \frac{a s^2 (s-2x)}{x^2 (s-x)^2} = 0 \quad (\text{VIII-5-3})$$

soit

$$\frac{\Delta\phi + qV}{a} = \frac{s^3 (s-2x_M)}{x_M^2 (s-x_M)^2}$$

Pour simplifier l'écriture on peut poser

$$\frac{\Delta\phi + qV}{a} = \phi_r$$

et

$$x_M = Xs$$

l'équation ci-dessus devient :

$$\phi_r = \frac{1 - 2X}{X^2 (1-X)^2} \propto \frac{1}{X^2} \quad \text{quand } X \rightarrow 0 \quad (\text{VIII-5-4})$$

tandis que la valeur maximale de l'énergie potentielle est donnée par :

$$\phi_M(x, V) = \phi_1 - (\Delta\phi + qV) X - \frac{a}{X(1-X)} \quad (\text{VIII-5-5})$$

Quant à l'abaissement du maximum entre $V = 0$ et V il est égal à :

$$\begin{aligned} \Delta\phi_M = \phi_M(x, 0) - \phi_M(x, V) &= \Delta\phi(X_V - X_O) + qVX_V \quad (\text{VIII-5-6}) \\ &+ a \left\{ \frac{1}{X_V(1 - X_V)} - \frac{1}{X_O(1 - X_O)} \right\} \end{aligned}$$

Pour effectuer le calcul nous prendrons la valeur de s déterminée par capacité, soit 80 Å, le carré de l'indice de réfraction $n = 2,7$ pour la constante diélectrique relative en accord avec notre hypothèse d'une longueur d'atténuation supérieure à l'épaisseur de la couche d'oxyde et $\Delta\phi \neq 0,5$ comme le suggèrent les résultats de l'étude de l'effet tunnel et le fait que $\phi_1(0) = 2,3$ et $\phi_2(-2) = 1,7$. Cela donne

$$a = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\phi_{r_0} = \frac{0,5}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 19,2 \quad X_O \neq 0,225$$

On peut calculer l'abaissement de la hauteur de barrière pour chaque valeur de V en calculant ϕ_{r_V} puis X_V et en portant cette valeur dans l'équation (VIII-5-6) qui devient ici :

$$\Delta\phi = -0,26 + 0,5 X_V + \frac{2,6 \cdot 10^{-2}}{X_V(1 - X_V)}$$

Le tableau ci-dessous permet de comparer les résultats de ce calcul et les valeurs expérimentales qui sont des moyennes de trois échantillons appartenant à deux préparations différentes.

V	$\Delta\phi$ calculé	$\Delta\phi$ mesuré	
		Echantillon 1	Echantillon 2
1,5	0,05	0,05	0,05
2,5	0,095	0,20	0,35
3	0,11	0,30	0,45
3,5	0,125	0,35	0,6
4,5	0,16		
9,5	0,31		

2) Tensions électrode contre-électrode négatives supérieures en valeur absolue à $\frac{\phi_1 - \phi_2}{q}$

On peut appliquer le même type d'analyse et on obtient pour l'énergie potentielle à la distance x de l'électrode (2) :

$$\phi(x, V) = \phi_2 + \Delta\phi \frac{x}{s} - qV \frac{x}{s} + V_i$$

c'est à dire qu'il suffit de remplacer l'expression précédente du potentiel réduit

$$\phi_r = \frac{\Delta\phi + qV}{a} \quad \text{par} \quad \phi'_r = \frac{\Delta\phi - qV}{a}$$

Dans l'hypothèse $\Delta\phi \simeq 0,5$ l'application de -2 volts est équivalente à celle de 1,5, celle de 3 à + 2,5 etc...

Nous ne connaissons pas cette fois la valeur de ϕ_2 en l'absence de polarisation puisque cette quantité n'est pas directement accessible à l'expérience. Nous savons simplement que le calcul prévoit un abaissement du seuil très faible puisqu'il serait de 0,31 volt pour une tension appliquée de -10 volts.

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les valeurs de ϕ_2 correspondant à diverses polarisations pour deux séries d'échantillons.

V	0	-1,5	-1,8	-2	-2,4	-2,9	-3	-3,5	-4	} ϕ_2
n° 1	2,2 (ϕ_1)			1,7			1,5	1,4	0,7	
n° 2	2,2 (ϕ_1)	1,8	1,7		1,5	1,4	1,4			

Comme dans le cas précédent l'abaissement du seuil pour des très fortes valeurs de la tension appliquée est beaucoup plus grand que ne le laisse prévoir le calcul.

Pour ces tensions élevées le champ électrique entre les deux électrodes a des valeurs comprises entre 10^6 et 10^7 volts/cm c'est à dire supérieures à celles du champ de rupture du matériau massif qui est voisin de 10^6 V/cm.

Il ne faut donc pas s'étonner qu'un modèle aussi simple ne puisse rendre compte entièrement de la réalité physique.

Pour les valeurs les plus faibles l'accord peut être considéré comme relativement satisfaisant à la précision de nos mesures près et nous conduit à adopter pour les valeurs de ϕ_1 et de ϕ_2 corrigées en tenant compte de l'effet de la force image.

$$\phi_1 = 2,40 \pm 0,1$$

Al-Al₂O₃

$$\phi_2 = 1,8 \pm 0,1$$

Al-Al₂O₃

On peut utiliser ces valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 pour calculer les seuils photoélectriques en l'absence de polarisation correspondant à des épaisseurs d'oxyde de 35 Å , 45 Å , 135 Å , 210 Å et les comparer aux valeurs mesurées. On obtient les résultats ci-dessous.

e Å (capacité)	ϕ_M calculé	ϕ_M mesuré
35	1,95 ± 0,2	1,75 ± 0,05
50	2,05 ± 0,2	1,9 ± 0,05
135	2,33 ± 0,2	2,20
210	2,3 ± 0,2	2,27

N'ayant pu réussir à préparer des couches d'alumine d'épaisseur variable de façon continue dans un large domaine nous concluons simplement que l'interprétation ci-dessus est à peu près satisfaisante mais que d'autres mesures sont nécessaires à sa vérification.

Dans le cas des champs forts, qu'ils soient appliqués extérieurement ou qu'ils résultent de la très faible épaisseur de la couche d'oxyde, le modèle simple d'un potentiel image ne semble pas rendre entièrement compte des abaissements de barrière mesurés.

Compte tenu de l'augmentation **du** seuil photoélectrique de 0,3 eV quand on remplace la contre-électrode d'aluminium par une contre-électrode en argent, on peut, avec les **mêmes** restrictions, caractériser une **structure** Argent-Alumine-Aluminium par les travaux de sortie

$$\phi_{1\text{Ag}} - \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,7 \pm 0,1$$

$$\phi_2 \text{ Al-Al}_2\text{O}_3 = 1,8 \pm 0,1$$

$$\Delta\phi = 0,9 \pm 0,2$$

CHAPITRE - IX -



ORIGINE DES PHOTOELECTRONS



Nous allons décrire ici une série d'expériences dont les résultats permettent de rejeter l'hypothèse d'une désexcitation rapide des électrons au cours de leur transfert dans la couche d'alumine.

En effet, cette hypothèse est en contradiction avec un grand nombre de faits expérimentaux qui s'interprètent très aisément en considérant les populations respectives d'électrons photoexcités dans l'une et l'autre électrode.

IX-1) Variation de l'amplitude du courant photoélectrique avec le flux lumineux incident.

Cette variation est représentée sur la figure (IX-1) pour une diode aluminium-alumine-aluminium, dont l'épaisseur d'oxyde, déterminée par capacité est égale à 45 Å et pour la radiation $\lambda = 4360 \text{ Å}$. Aux erreurs de mesure près le courant photoélectrique est proportionnel au nombre de photons incidents. Il en est ainsi pour toutes les radiations utilisées jusqu'à des énergies incidentes voisines de 20 mW/cm^2 .

Cette linéarité est obtenue pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 200 ou 250 Å environ. Au-delà de cette limite approximative l'établissement du courant se fait avec de fortes constantes de temps. Sa valeur stable dépend de la durée des périodes d'illumination, de la durée des périodes d'obscurité, et il est vain de vouloir tenter de vérifier une relation entre l'amplitude du signal photoélectrique et l'intensité de la radiation lumineuse.

Cette linéarité et cette absence de constantes de temps pour des couches d'oxyde les plus minces, permettent de penser que l'on peut, dans ce cas, négliger les phénomènes de piégeage ou de recombinaison, mais ne constituent pas il est vrai des arguments irréfutables (72).

Variation du courant photoélectrique
avec l'intensité lumineuse incidente.

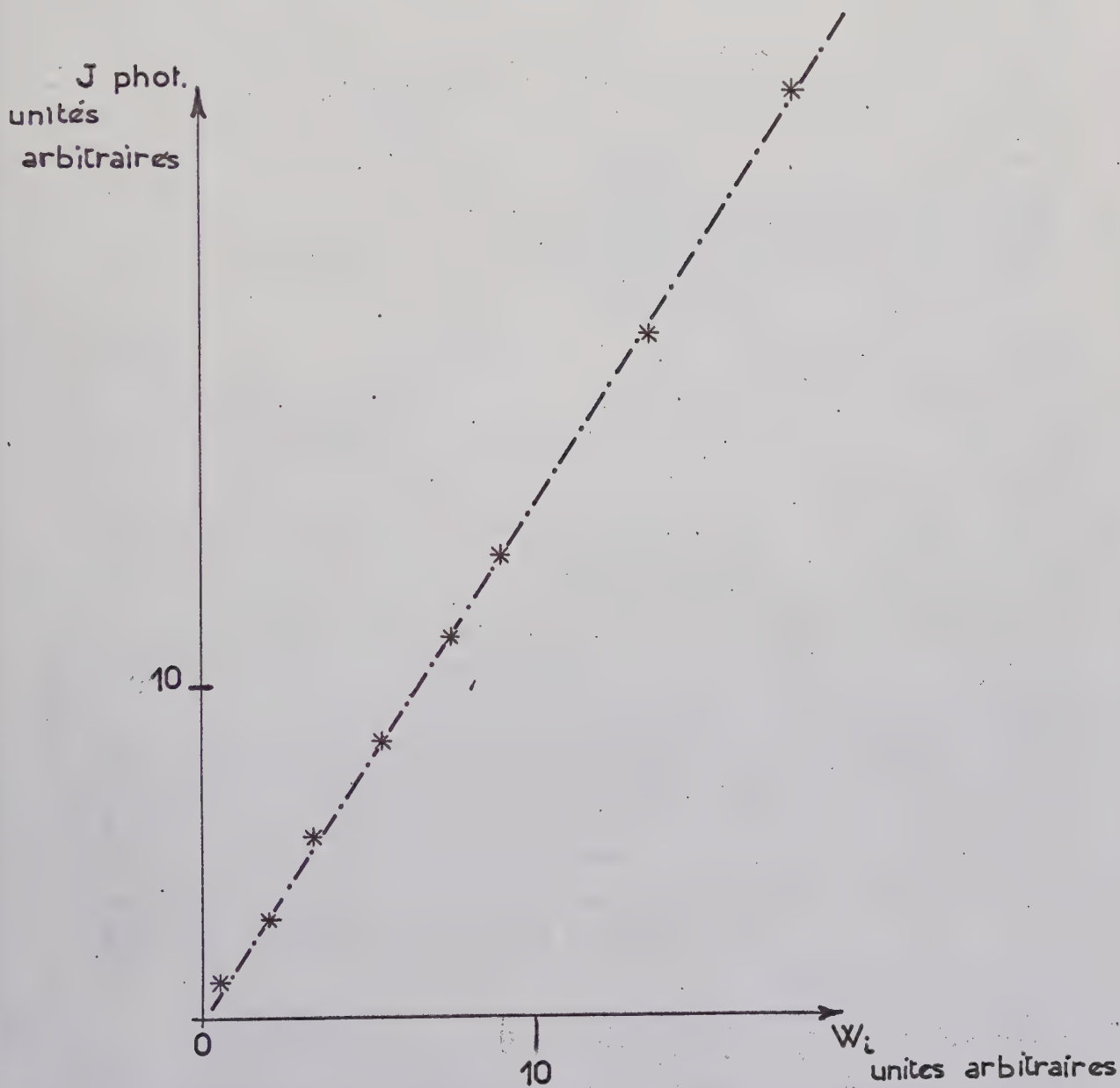
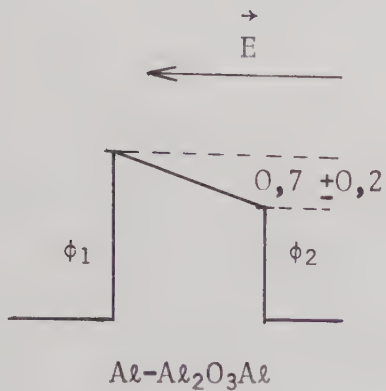


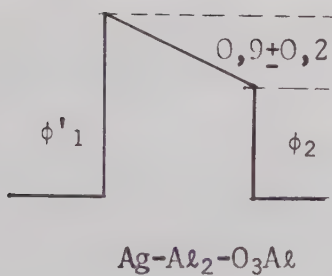
Fig:IX.1

IX - 2) Sens du photocourant et nature de la contre-électrode -

L'étude des caractéristiques courant-tension d'effet tunnel et les résultats du chapitre précédent nous permettent de caractériser



les structures Aluminium-Alumine Al et Argent-Alumine-Aluminium par les modèles de barrière de potentiel ci-contre. Dans l'un et l'autre cas les caractéristiques électriques permettent de penser qu'en l'absence de différence de potentiel appliquée il existe un champ électrique interne dirigé de l'électrode vers la contre-électrode.

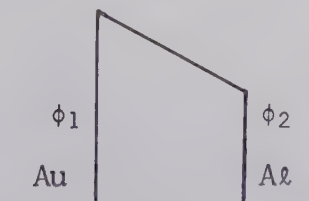


Nous n'avons **pas** personnellement étudié en détail le cas des structures Or-Alumine-Aluminium. Cette étude a été faite par S.R. POLLACK et C.E. MORRIS (24) qui attribuent au travail de sortie Or-Alumine une valeur bien supérieure à celle du travail de

sortie électrode d'aluminium-alumine.

Nous avons vérifié sur **nos propres structures** que le sens de plus grande conduction électrique, ou sens passant, correspond bien à une polarisation positive de l'électrode d'aluminium avec des couches d'oxyde de 30 à 40 Å d'épaisseur

Ce courant ne dépend que très peu de la température ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'un effet SHOTTKY.

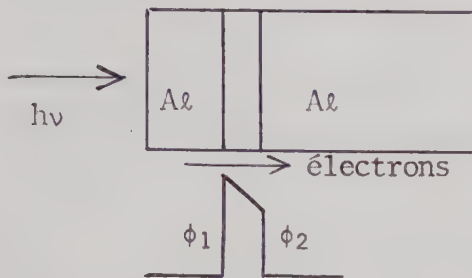


Bien que le diagramme de FOWLER ne nous ait pas permis une détermination valable du seuil photoélectrique nous adopterons dans ce cas un modèle de barrière analogue sans

préciser la valeur de la différence $\phi_1 - \phi_2$.

Dans toutes les expériences décrites ci dessous l'électrode d'aluminium est très épaisse, la contre-électrode est semi-transparente, la source lumineuse est placée du côté de la contre électrode.

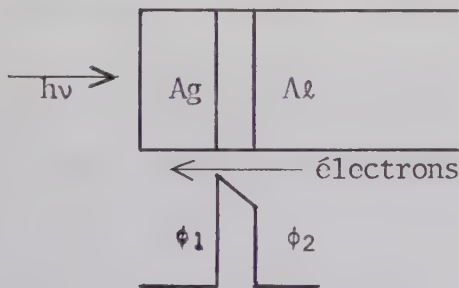
1X-2-1 - Contre électrode d'aluminium.



Dans le domaine spectral exploré, et quelles que soient l'épaisseur de la contre électrode, variable de 20 à 300 Å°, et de la couche d'oxyde, 20 à 200 Å°, le courant net d'électrons, en l'absence de polarisation appliquée, est toujours dirigé de la contre électrode vers l'électrode .

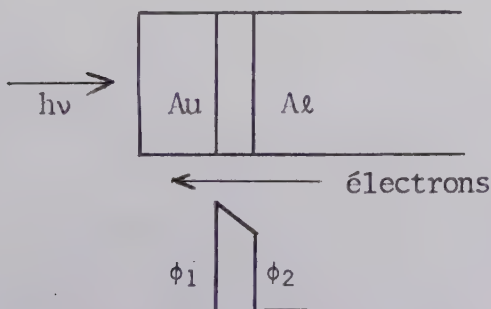
Ce résultat est en accord avec les observations d'autres auteurs (36) (37) (40) (73) et correspond à un déplacement de porteurs dans le sens de la force électrique.

1X-2-2 - Contre -électrode d'Argent-



Pour les six radiations utilisées et dans le domaine d'épaisseurs exploré, 20 à 200 Å° environ, le résultat est inverse de celui obtenu avec une contre -électrode d'Aluminium. Nous avons toujours obtenu un courant net d'électrons dirigé de l'électrode vers la contre électrode, c'est à dire dans le sens opposé à celui de la force électrique.

1X-2-3- Contre-électrode d'Or :



Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec l'argent , c'est à dire, déplacement des porteurs en sens contraire de la force électrique dans le domaine spectral exploré.

A. TOSSER et P. THUREAU (38) qui utilisent uniquement la radiation 2537 Å du mercure observent pour cette énergie excitatrice de 4,89 eV une émission d'électrons à partir de la contre-électrode d'Or.

Notre équipement optique ne nous a pas permis d'effectuer de mesures dans ce domaine d'énergies mais nous pensons qu'il n'y a pas de contradiction avec nos propres résultats.

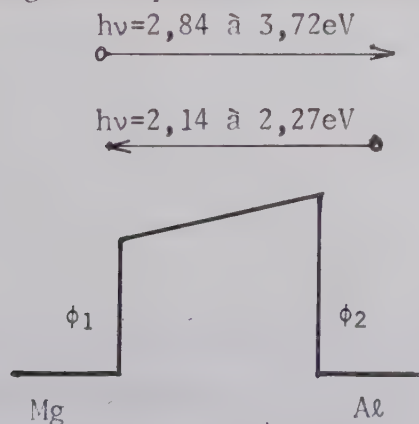
En effet A. BRAUSTEIN and al (36) signalent, sans donner de précisions qu'ils obtiennent un renversement du sens du photocourant des diodes Or-Alumine-Aluminium en faisant varier l'énergie excitatrice $h\nu$.

Dans leurs expériences l'aluminium est émetteur d'électrons aux très faibles valeurs de l'énergie excitatrice et collecteur d'électrons aux fortes valeurs ce qui correspond bien aux observations faites séparément par A. TOSSER et par nous-mêmes.

IX-2-4 - Contre-électrode de magnésium -

Pendant la rédaction de ce mémoire, nous avons obtenu avec des structures magnésium-alumine-aluminium un phénomène analogue de renversement du sens du courant photoélectrique.

Dans les échantillons étudiés, la couche d'oxyde a une épaisseur déterminée par capacité voisine de 35 Å et la contre-électrode de magnésium présente un facteur de transmission de l'ordre de 10 %.



La caractéristique électrique fig. IX-2 dans laquelle le sens passant correspond à une polarisation positive du magnésium, conduit cette fois à adopter un modèle de barrière inverse des précédents avec $\phi_1 < \phi_2$. Pour les radiations de plus faible énergie 2,14 et 2,27 eV, l'aluminium émet la majorité des électrons alors que le magnésium est émetteur pour les radiations de 2,84 ; 3,08 ; 3,39 et 3,72 eV.

Le diagramme de FOWLER étant, dans ce cas, inexploitable avec sept points seulement, nous avons pu nous faire prêter un monochromateur et nous avons obtenu les résultats de la figure (IX-3).

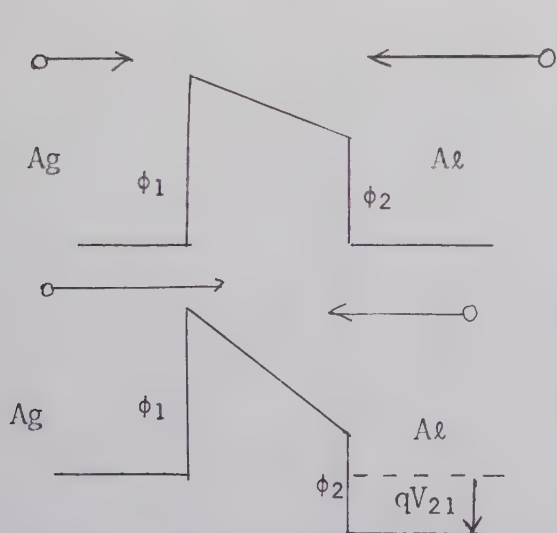
Ils montrent clairement l'intérêt d'un balayage continu en énergie et font apparaître un seuil ϕ_2 à l'interface aluminium-alumine de $1,6 \text{ eV} \pm 0,1$ en parfait accord avec nos conclusions antérieures. Une rapide vérification a confirmé les résultats obtenus sur les diodes $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ avec les filtres interférentiels.

IX-3 - Influence d'une polarisation extérieure sur le sens du courant photoélectrique -

Les conclusions précédentes, relatives au sens du champ électrique interne, reposent sur les valeurs attribuées aux travaux de sortie des interfaces métal-alumine au vu des caractéristiques électriques.

Pour s'affranchir des incertitudes sur les valeurs des travaux de sortie on peut étudier l'influence d'une tension appliquée extérieurement sur le sens du courant photoélectrique.

IX-3-1 - Contre-électrode d'Argent -



L'application d'une forte tension positive V_{21} sur l'électrode d'aluminium diminue la contribution de celle-ci au courant photoélectrique par augmentation du seuil correspondant.

$$\phi_{2M}(0) = \phi_1 + qV_{21}$$

et par augmentation de la force électrique antagoniste.

Nous avons bien obtenu l'annulation du courant photoélectrique mais les tensions nécessaires sont supérieures à 1 volt avec les radiations de plus courte longueur d'onde.

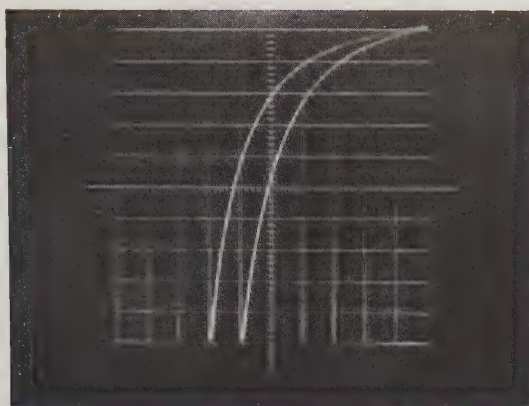


Figure IX-2 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$
 Caractéristiques courant tension
 H : $V = 0,2/\text{div}$
 Vert : $0,5 \text{ mA}/\text{div}$
 Sens passant Mg^+

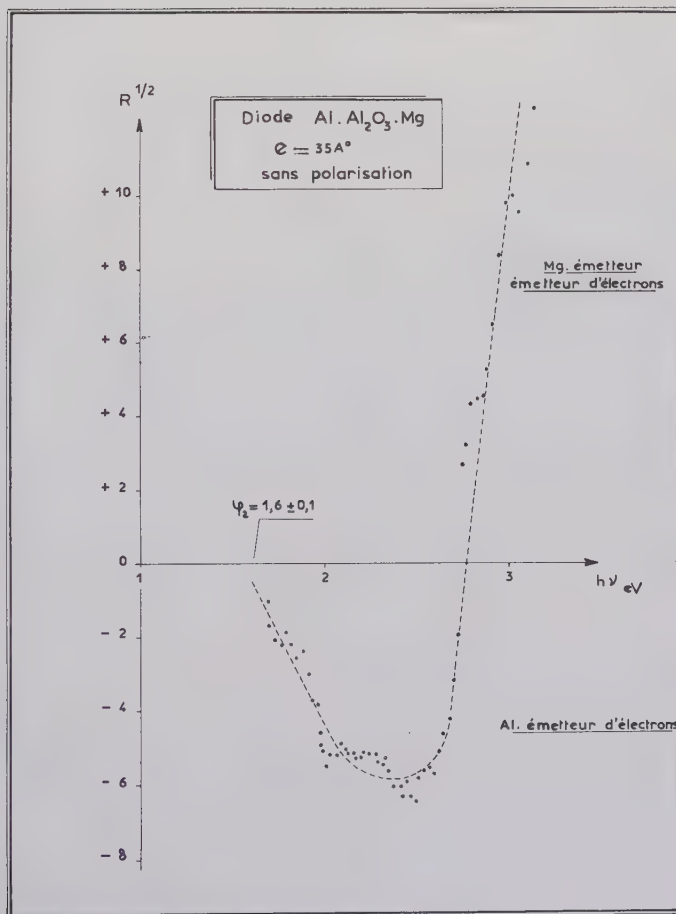


Fig: IX 3

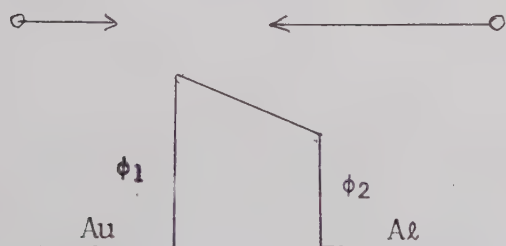
Dans les expériences réalisées jusqu'à ce jour nous n'avons jamais pu observer le photocourant dû aux électrons engendrés dans la couche d'Argent, car la rupture du diélectrique s'est toujours produite avant que ce photocourant ne puisse être distingué du bruit.

L'indétermination sur les valeurs des travaux de sortie peut porter sur quelques dixièmes d'électron-volts mais il est impossible d'admettre que le potentiel de sortie argent alumine puisse être de l'électron-volt *inférieur* au travail de sortie Aluminium-Alumine.

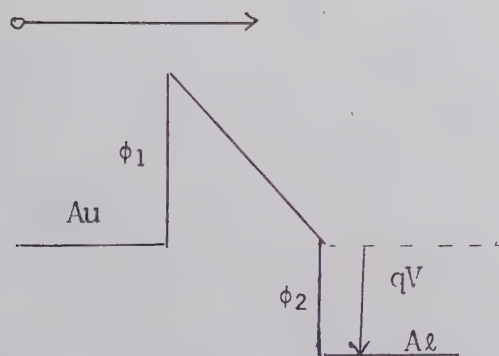
Ceci entraînerait l'existence d'un effet SHOTTKY important, variant rapidement avec la température, et que nous n'avons jamais observé.

On doit donc conclure, qu'au moins dans certaines limites, grâce à leur énergie initiale, les électrons peuvent se déplacer dans l'alumine dans le sens du champ électrique.

IX-3-2 - Contre-électrode d'Or -



A épaisseur d'oxyde égale, les structures Or-Alumine-Aluminium résistent beaucoup moins bien à l'application de tensions extérieures que celles réalisées avec des contre-électrodes d'Argent ou d'Aluminium.



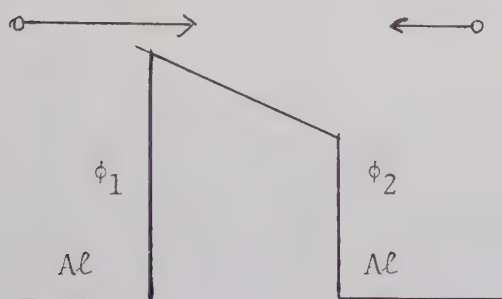
Ceci peut être dû soit à la valeur importante du champ électrique interne, dans l'hypothèse d'une forte valeur du travail de sortie Or-Alumine, soit à la diffusion des atomes d'Or dans l'isolant.

Le caractère erratique des phénomènes de rupture diélectrique ne nous a pas permis d'aboutir à des conclusions en faveur de l'un ou l'autre mécanisme.

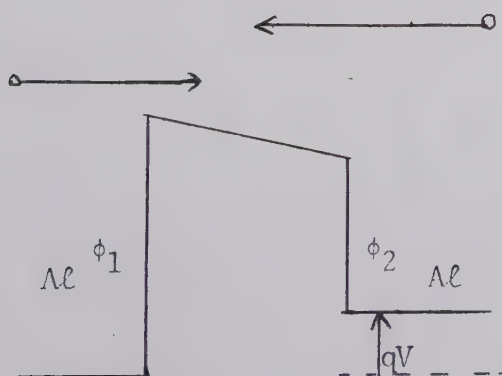
Dans le cas où la couche d'oxyde est très mince, un grand nombre d'échantillons sont en court-circuit à leur sortie de l'évaporateur, et sur ceux qui présentent des caractéristiques stables la rupture du diélectrique se produit avant que l'on n'ait pu annuler le courant photoélectrique.

Avec des couches d'alumine de l'ordre de $80 \text{ \AA}$ l'inversion du sens du photocourant se produit avec des tensions Aluminium-Or comprises entre 1,3 et 2 volts, et le photocourant issu de la contre électrode d'Or n'est nettement supérieur au bruit qu'avec des polarisations voisines de 3 volts. Comme il est impossible d'admettre, pour le travail de sortie Or-Alumine, une valeur de quelques dixièmes d'électron-volt, on doit donc, ici encore, conclure à une propagation des électrons en sens inverse de la force électrique.

1X-3-3- Contre électrode d'Aluminium.



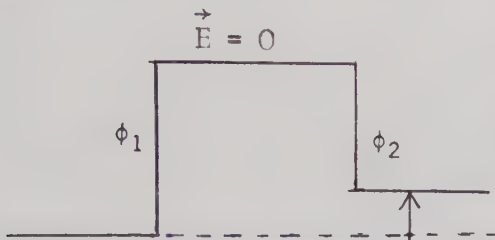
La diminution du courant photoélectrique s'obtient cette fois en polarisant positivement la contre-électrode puisque celle-ci est émettrice en l'absence de polarisation appliquée. Si, comme nous le pensons, ce sont les populations d'électrons photo-excités dans l'une et l'autre électrode qui imposent le sens du courant photoélectrique, la valeur de la tension d'annulation de ce courant doit dépendre de l'énergie excitatrice $h\nu$, de l'épaisseur de la contre électrode, et de l'épaisseur d'oxyde.



Au contraire, si on suppose que le déplacement des porteurs est imposé par le champ électrique, cette tension d'annulation doit être indépendante de l'énergie excitatrice $h\nu$, et simplement égale à :

$$- \frac{\phi_1 - \phi_2}{q}$$

Elle ne peut dépendre de l'épaisseur de la contre-électrode et de l'épaisseur d'oxyde que dans la mesure où la différence $\phi_1 - \phi_2$ dépend de ces deux paramètres.



IX-3-3-1 - Variation de la tension d'annulation avec l'épaisseur de la contre-électrode.

Les caractéristiques courant tension de la figure (IX-4) obtenues avec la radiation $\lambda = 3300 \text{ Å}$ pour diverses épaisseurs de la contre-électrode montrent que le potentiel d'annulation varie de manière importante avec l'épaisseur de la contre-électrode λ_1 .

Le tableau ci-dessous donne les valeurs obtenues avec une couche d'oxyde voisine de 70 Å .

$$\lambda = 3300 \text{ Å}$$

$$e = 70 \text{ Å}$$

λ_1	39 Å	45 Å	54 Å	64 Å	73 Å	82 Å	90 Å
$V_{21}(I=0)$	$-1,46 \pm 0,03$	$-1,48 \pm 0,02$	$-1,42 \pm 0,02$	$-1,40 \pm 0,02$	$-1,90 \pm 0,02$	$-1,05 \pm 0,01$	$-0,95 \pm 0,02$

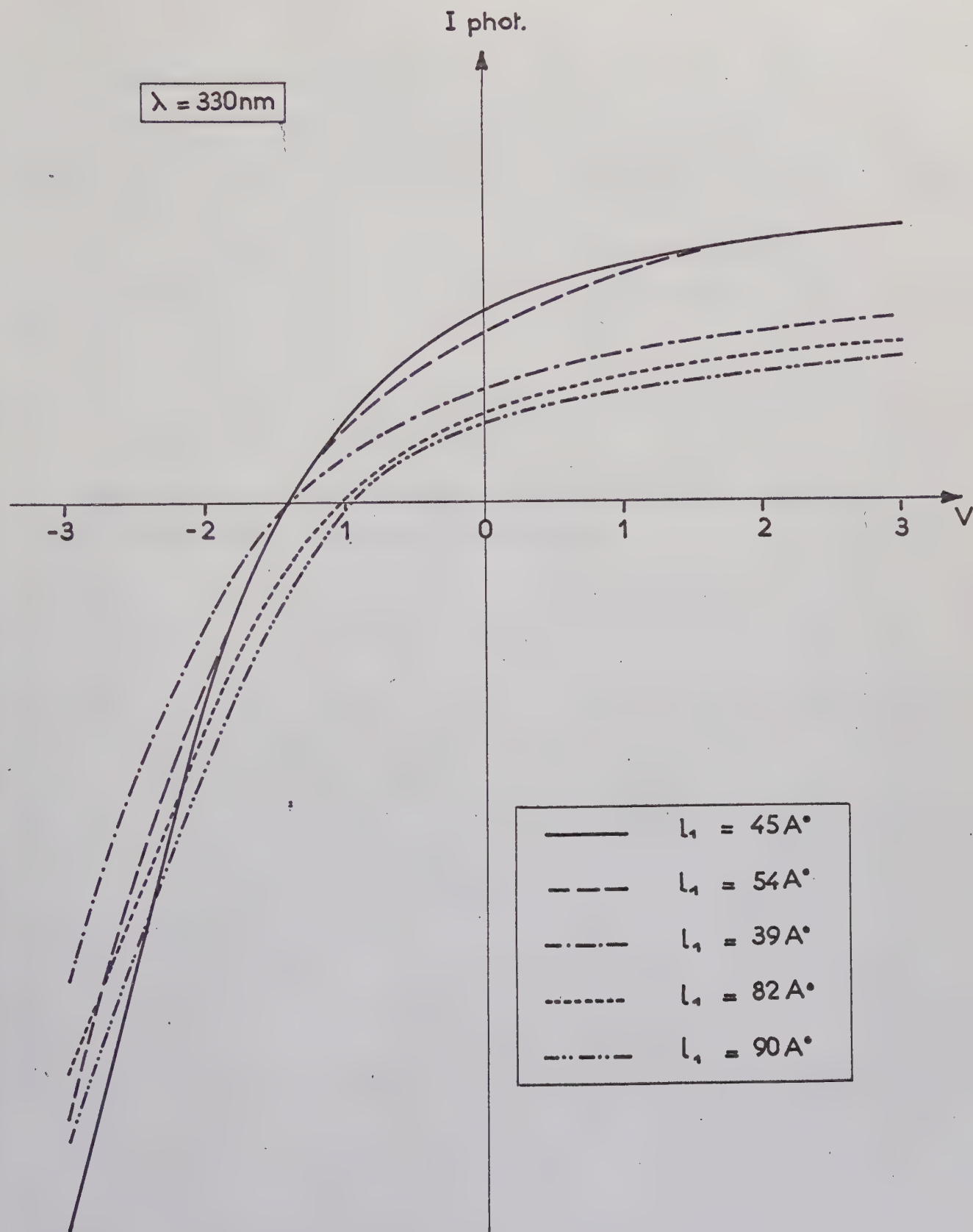


Fig. p. IX 4

Non seulement la valeur de cette tension d'annulation dépend de l'épaisseur de la contre-électrode mais encore elle est considérablement plus grande que celle que l'on peut raisonnablement attribuer à la différence des potentiels de sortie aux deux contacts Aluminium-Alumine. D'autre part une variation de cet ordre de grandeur de la différence $\phi_1 - \phi_2$ avec l'épaisseur de la contre-électrode serait décelable dans un diagramme de FOWLER et nous n'avons jamais pu la mettre en évidence.

IX-3-3-2 - Variation de la tension d'annulation avec l'énergie excitatrice et l'épaisseur d'oxyde.

Dans le tableau IX-1 sont rassemblés les résultats obtenus sur une série d'échantillons Aluminium-Alumine-Aluminium.

Epaisseur										
Contre- electrode	Alumine	Electro- de	1,9eV	2,14eV	2,27eV	2,84eV	3,08eV	3,39eV	3,72eV	h ν
Al	35 Å	> 1000 Å	0,13	0,125	0,23	0,34	0,35	0,43	0,56	po I
Al	45 Å	" "		0,19	0,19	0,32	0,35	0,43	0,56	
Al	80 Å	" "		0,35	0,38	0,41	0,38	0,48	0,65	
Al	90 Å	" "			0,34	0,48	0,45	0,60	0,85	
Al	210 Å	" "				0,75	0,75	0,85	1,1	
Al	85 Å	" "			0,27	0,60	0,65	0,85	1,1	
Al	135 Å	" "				0,36	0,36	0,43	0,6	
Al	180 Å	" "			0,30	0,9	0,65	1	1,7	

T A B L E A U - IX - I

Les premières constatations que l'on peut faire sont les suivantes :

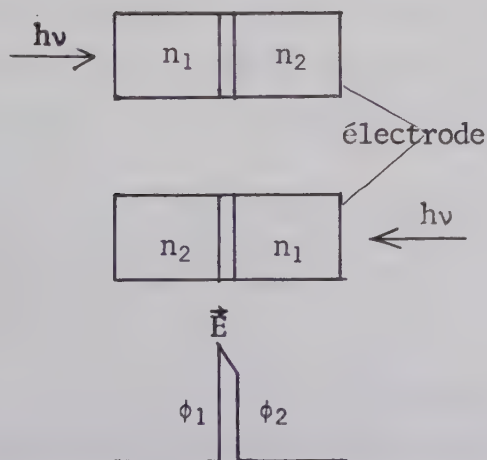
a) la valeur de cette tension d'annulation varie considérablement tant avec l'épaisseur de la contre-électrode et de la couche d'oxyde qu'avec l'énergie des photons incidents.

b) pour des épaisseurs d'électrode et de contre-électrode constantes, la valeur de cette tension d'annulation croît généralement avec l'épaisseur d'oxyde.

c) a quelques rares exceptions près, qui se produisent toujours pour la radiation $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ et restent souvent dans le domaine des erreurs de mesure, la valeur absolue de la tension d'annulation est une fonction croissante de l'énergie excitatrice $h\nu$. Cette dernière variation qui ne peut être imputée à des variations concomitantes des travaux de sortie nous permet de rejeter définitivement l'hypothèse d'une désexcitation très rapide des porteurs dans l'alumine.

IX-4- - Influence du sens de la lumière incidente sur le sens du photocourant -

On peut encore démontrer expérimentalement l'importance du nombre de photoélectrons engendrés dans l'une et l'autre électrode en choisissant une structure à géométrie symétrique Aluminium-Alumine-Aluminium dont les deux électrodes sont semi-transparentes et d'égale épaisseur.



Il suffit pour cela d'inverser le sens de la lumière incidente : ceci entraîne une permutation du nombre de porteurs incidents sur l'une et l'autre face de l'isolant mais reste bien entendu sans effet sur le champ électrique interne $\vec{E}$.

La difficulté expérimentale consiste ici à obtenir deux couches minces d'Aluminium d'égale épaisseur.

Nous n'avons pu y parvenir convenablement qu'en nous limitant à des épaisseurs d'oxyde de quelques dizaines d'Å, c'est à dire, de l'ordre de grandeur de celles obtenues par oxydation naturelle.

Pour cela, on évapore une électrode d'Aluminium dont le facteur de transmission est contrôlé dans l'enceinte à vide avant et après oxydation, puis on procède de manière identique pour la contre-électrode. A la précision des mesures photométriques près on obtient une structure symétrique puisqu'une oxydation ultérieure des films d'aluminium ne se produit que très lentement.

Si on veut obtenir une couche isolante plus épaisse il faut polariser la première électrode dans le plasma d'oxygène, et nous avons constaté que l'oxydation des couches minces d'aluminium est plus brutale et plus prononcée que celle des couches épaisses. Très souvent le film d'aluminium n'est plus conducteur après un tel traitement et nous n'avons pu, à ce jour, obtenir des résultats reproductibles.

Avec des couches d'oxyde inférieures à 50 Å et pour les sept radiations utilisées nous avons toujours obtenu le renversement du sens du courant photoélectrique avec celui de la lumière incidente.

Dans le tableau IX-II sont rassemblés les résultats relatifs à une structure aluminium-alumine-aluminium, dont les deux électrodes ont un facteur de transmission égal à 20 % pour $\lambda = 5460 \text{ Å}$, et dont la couche d'oxyde a une épaisseur déterminée par capacité de 35 Å.

$\bar{j}_c$ désigne le courant photoélectrique obtenu en éclairant côté contre-électrode.

$\bar{j}_e$ désigne le courant photoélectrique de sens opposé à j_c obtenu en éclairant côté électrode.

$h\nu$ (eV)		2,14	2,27	2,84	3,08	3,39	3,72
ans polarisation	$\frac{j_c}{j_e}$	-1,95	-1,65	-1,30	-1,47	-1,80	-2,40
ension 'annulation 21 du cou- ant photo- lectrique n mV.	Eclairage côté contre électrode	-120 $\pm$ 5	-120 $\pm$ 5	-190 $\pm$ 5	-215 $\pm$ 5	-250 $\pm$ 5	-285 $\pm$ 5
	Eclairage côté Elec- trode.	+65 $\pm$ 5	+65 $\pm$ 5	+110 $\pm$ 5	120 $\pm$ 5	120 $\pm$ 5	105 $\pm$ 5

T A B L E A U - IX-2 -

Le renversement du sens de la lumière incidente est obtenu par retournement de 180° de la diode dans le faisceau lumineux. Pour éliminer l'assymétrie due au substrat de quartz, une lame identique est interposée sur le faisceau lors de la mesure du courant $\bar{j}_c$. Cette compensation n'est pas rigoureuse à cause de la différence des facteurs de réflexion air-quartz et aluminium-quartz mais l'erreur introduite est au plus de quelques pour cent.

Le rapport j_c/j_e n'est obtenu qu'avec une précision de l'ordre de 15 % comme on s'en rend compte en effectuant une série de manipulations successives.

Les résultats obtenus sur 15 structures préparées simultanément sont identiques aux erreurs de mesure près.

Il est important de noter que la valeur du rapport $\left| \frac{j_c}{j_e} \right|$ est de l'ordre de grandeur de l'unité. Il en est de même pour les rapports des tensions qui annulent ces courants et ils sont tous deux fonction de l'énergie excitatrice $h\nu$.

Avec cinq échantillons dont les contre-électrodes présentaient un facteur de transmission de 60 % et dont la couche d'oxyde avait une épaisseur de 50 Å nous avons obtenu les valeurs moyennes du tableau IX-3.

$h\nu$ (eV)	2,27	2,84	3,08	3,39	3,72
$\frac{J_c}{J_e} =$	-2,1	-1,7	-2	-2,56	-2,86

T A B L E A U IX-III -

Avec une épaisseur d'oxyde de 140 Å et des contre-électrodes dont le facteur de transmission est de l'ordre de 10 % nous obtenons toujours le renversement du sens du courant photoélectrique avec celui de la lumière incidente.

Les rapports $\frac{\bar{J}_c}{\bar{J}_e}$ sont toujours, en valeur absolue, voisins de 2 à 3 unités mais leurs valeurs précises sont sans signification car on ne peut dans ce cas garantir, avec une précision convenable, l'égalité d'épaisseur des 2 électrodes.

IX-5 - Variation de l'amplitude du photocourant avec l'épaisseur de la contre-électrode -

IX-5-1 - Contre-électrode d'Aluminium.

Les figures (9-5), (9-6) et (9-7) montrent les résultats obtenus pour diverses valeurs de l'énergie excitatrice et pour divers états de polarisation entre l'électrode et la contre-électrode.

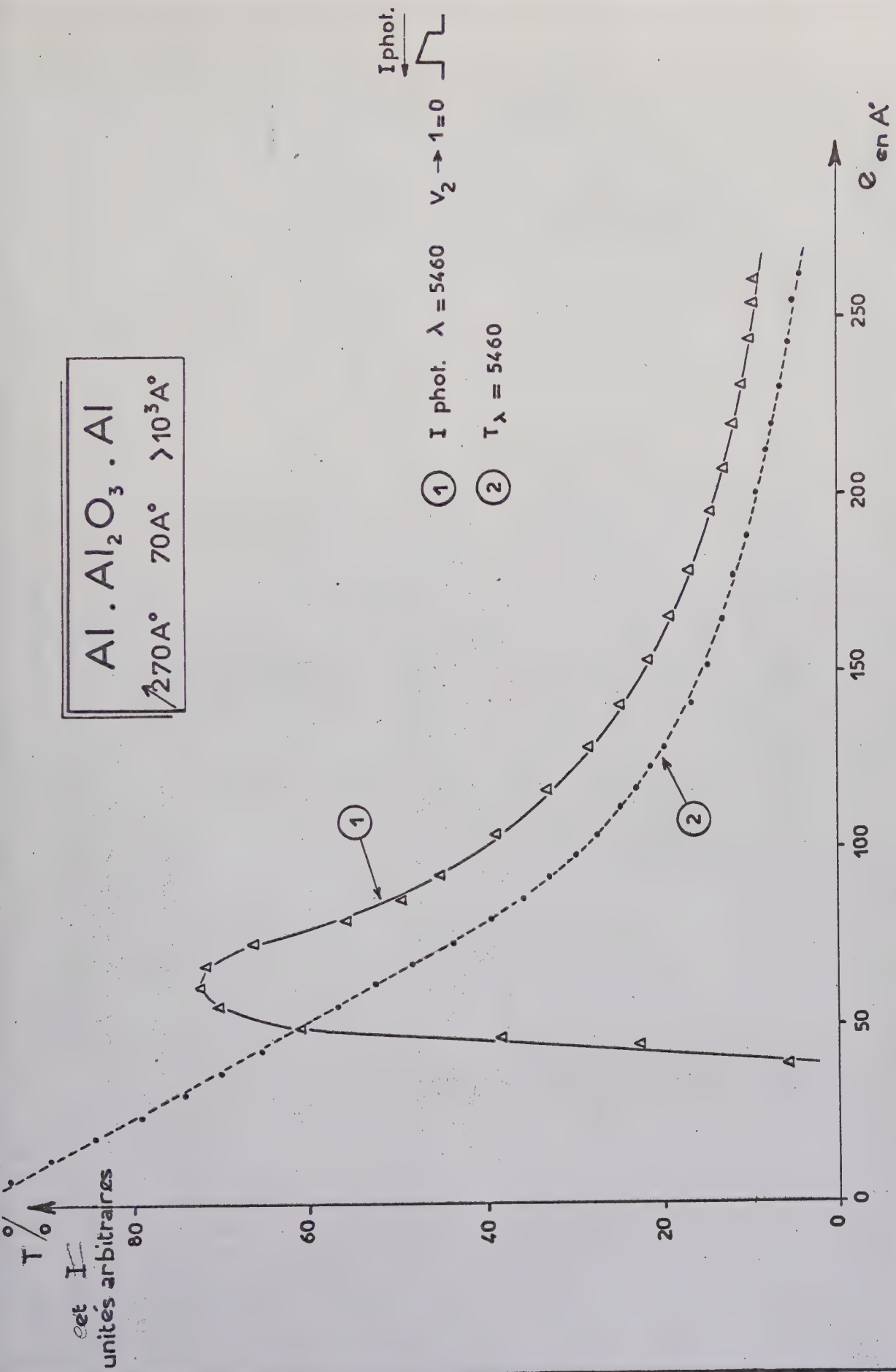


Fig: IX 5

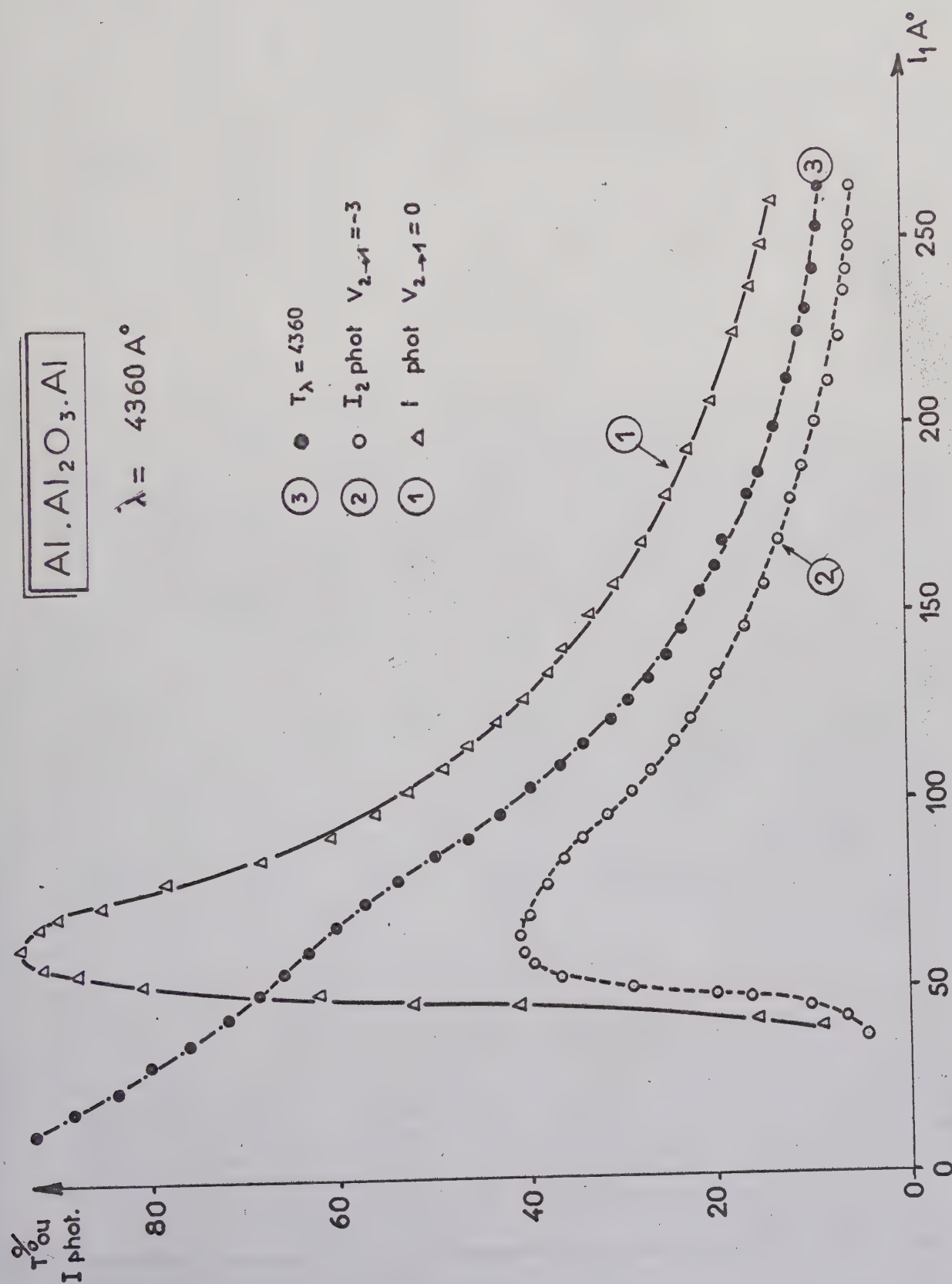


Fig: IX 6

I phot.

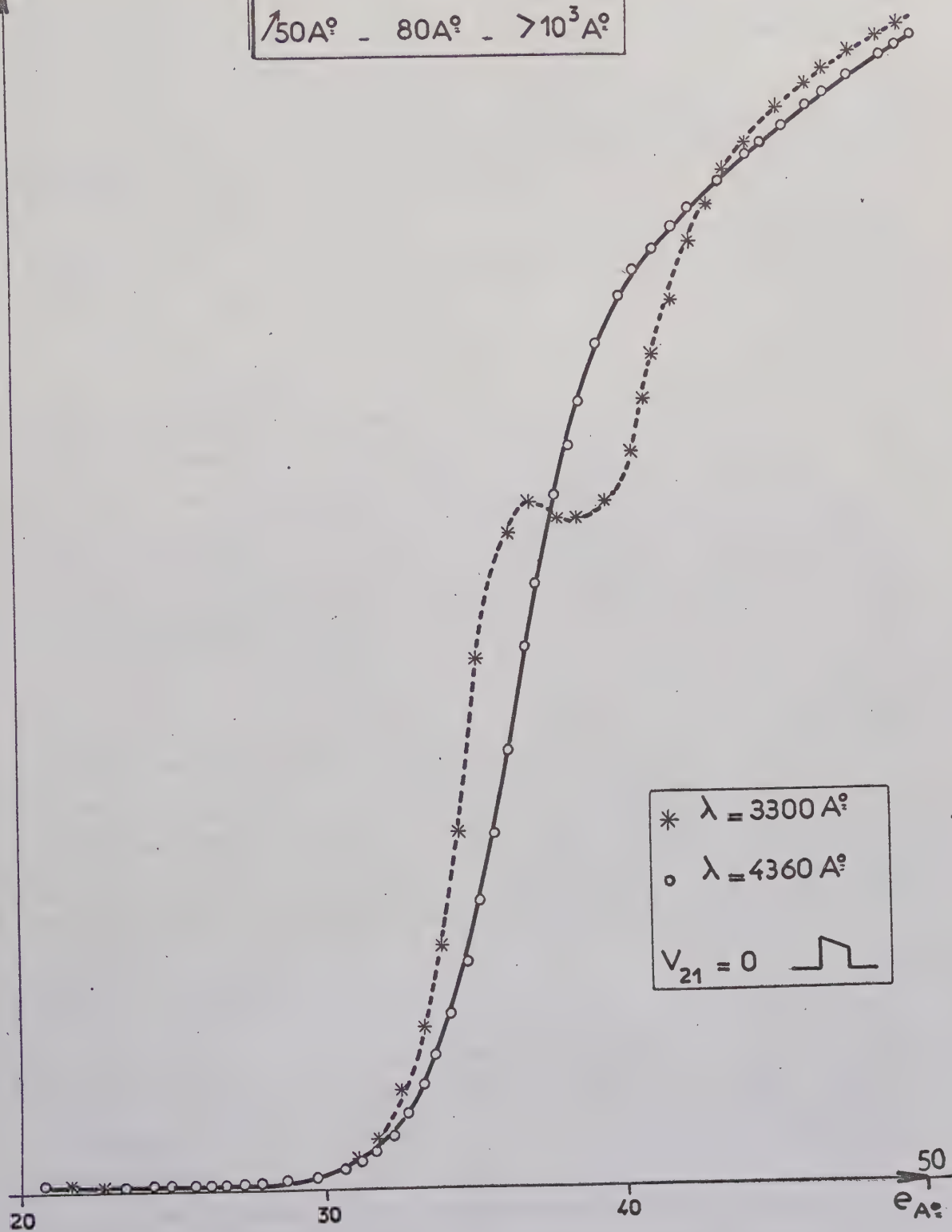
Al - Al₂O₃ - Al150 Å - 80 Å - >10³ Å

Fig : IX Z

Sur les figures (9-5) et (9-6) sont portées également les valeurs des facteurs de transmission des lames étudiées, mesurés hors de l'enceinte à vide.

Dans les expériences rapportées ici l'électrode oxydée était très épaisse mais les résultats sont rigoureusement identiques quand on utilise une électrode semi-transparente.

Après une croissance très rapide, et plus ou moins régulière suivant la valeur de $h\nu$, le photocourant passe par un maximum très aigu pour une épaisseur voisine de 60 Å. La position de ce maximum est indépendante de la radiation utilisée entre 2,14 et 3,72 eV.

Au-delà de ce maximum les courbes représentant les variations du facteur de transmission et du courant photoélectrique sont très sensiblement parallèles aux erreurs d'expérience près.

Nous n'avons pu faire de mesures au-delà de 250 Å environ car le photocourant est alors à peine supérieur au bruit.

Etant donné la grande surface des éléments réalisés, 45 mm² on ne peut utiliser des épaisseurs d'oxyde très faibles car la proportion de ~~courts-circuits~~ est trop importante.

L'allure de la variation du photocourant I_2 , issu de l'électrode et obtenu quand on applique à la structure une forte différence de potentiel négative V_{21} , est identique à celle du photocourant I_1 obtenu en l'absence de polarisation, et dû, en majorité, aux porteurs engendrés dans la contre-électrode. Nous n'avons représenté que les résultats relatifs à la radiation $\lambda = 4360 \text{ Å}$, mais avec les cinq autres radiations dont nous disposons les résultats sont analogues.

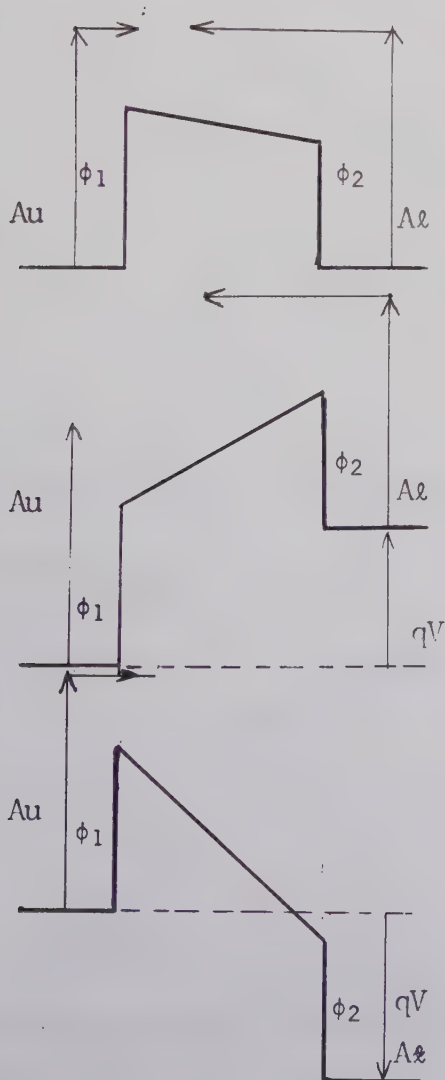
IX-5-2 - Contre-électrode d'Or -

La fragilité des structures et la très faible amplitude des photocourants émis par la contre-électrode d'or nous ont fait remplacer les techniques de mesure point par point par une méthode d'enregistrement direct.

Le déplacement de la diode devant le pinceau lumineux est obtenu par entraînement à l'aide d'un moteur synchrone tournant à vingt tours par minute. Le déplacement complet de l'échantillon dure

à peu près cinq minutes. La proportion d'échecs est très grande car il faut que l'échantillon puisse supporter, sans rupture, des tensions de l'ordre de 4 volts pendant ce laps de temps. On ne peut augmenter la vitesse de défilement car avec des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de 80 Å ou plus le courant photoélectrique s'établit avec une constante de temps de l'ordre de la seconde. On ne peut guère diminuer l'épaisseur d'oxyde à cause de la proportion de courts-circuits et on ne peut l'augmenter de peur que l'influence de l'isolant ne masque l'effet de la contre-électrode.

Les enregistrements de la figure IX-8 ont été obtenus avec une électrode l'aluminium de 150 Å, une couche d'oxyde de 80 Å et une contre-électrode en palier d'épaisseur maximale égale à 440 Å.



Le premier représente la variation du photocourant obtenu en l'absence de polarisation et qui correspond à une émission par l'électrode d'aluminium. Nous avons également représenté sur cet enregistrement la variation avec l'épaisseur du facteur de transmission de la contre-électrode. Le deuxième enregistrement a été obtenu avec une tension de polarisation $V_{Al-Au} = -2$ Volts. L'émission se fait toujours à partir de l'aluminium et les résultats sont identiques aux précédents.

L'enregistrement n° 3 correspond à une émission d'électrons par la contre-électrode d'or ; il a été obtenu avec une polarisation $V_{Al-Au} = \pm 3,5$ Volts. Comme on le voit l'allure de la courbe est totalement différente de celles obtenues précédemment mais le rapport signal bruit est faible.

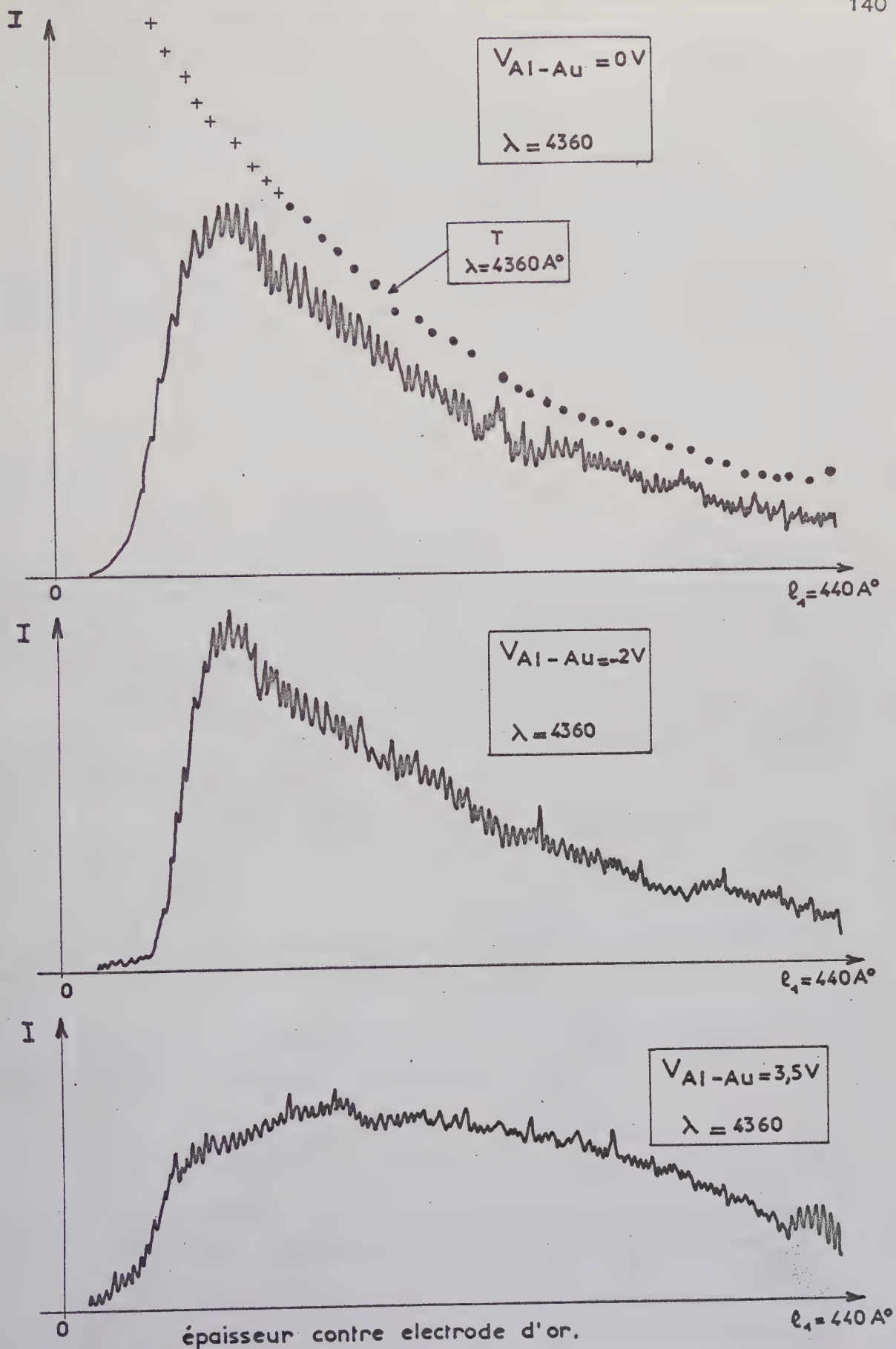


Fig : IX.8

Le courant maximum obtenu dans ce cas est compris entre 10^{-11} et 10^{-12} ampère. Le flux lumineux émis par la source dont nous disposons est environ 10 fois plus intense pour la radiation $\lambda = 4360 \text{ \AA}$ que pour les radiations $\lambda = 3660$ et $3300 \text{ \AA}$ et nous n'avons pu obtenir d'enregistrement pour ces deux longueurs d'onde ; il ne nous a donc pas été possible de déterminer, si dans ce cas, l'abscisse correspondant au maximum du photocourant était fonction de l'énergie excitatrice $h\nu$.

IX-6 - Etude des structures Al-Al₂O₃-Al à couche alumine épaisse -

IX-6-1 - Variation du photocourant avec le temps.

Nous avons déjà signalé que dès que les épaisseurs d'oxyde atteignent ou dépassent une centaine d'Å, l'établissement du photocourant se fait avec une forte constante de temps. Celle-ci peut atteindre ou dépasser la minute avec des épaisseurs supérieures à 300 Å.

Ce phénomène est illustré par les enregistrements de la figure IX-9 obtenus avec une épaisseur d'alumine de 210 Å, modulation du faisceau, détection et enregistrement.

Les enregistrements de la figure IX-10 ont été obtenus sans modulation du faisceau avec détection sur un picoampèremètre 409 Keithley. Ils mettent en évidence un fait déjà signalé par K.L. CHOPRA (74) et qui est l'apparition d'un courant de sens inverse du courant initial quand on fait cesser l'excitation lumineuse.

Les enregistrements de la figure IX-11 montrent l'influence du flux d'énergie incidente W_i sur la valeur de la constante de temps.

IX-6-2 - Emission de lumière.

Divers auteurs (30) (39) (75) (76) ont signalé l'existence d'effets lumineux accompagnant la conduction électrique

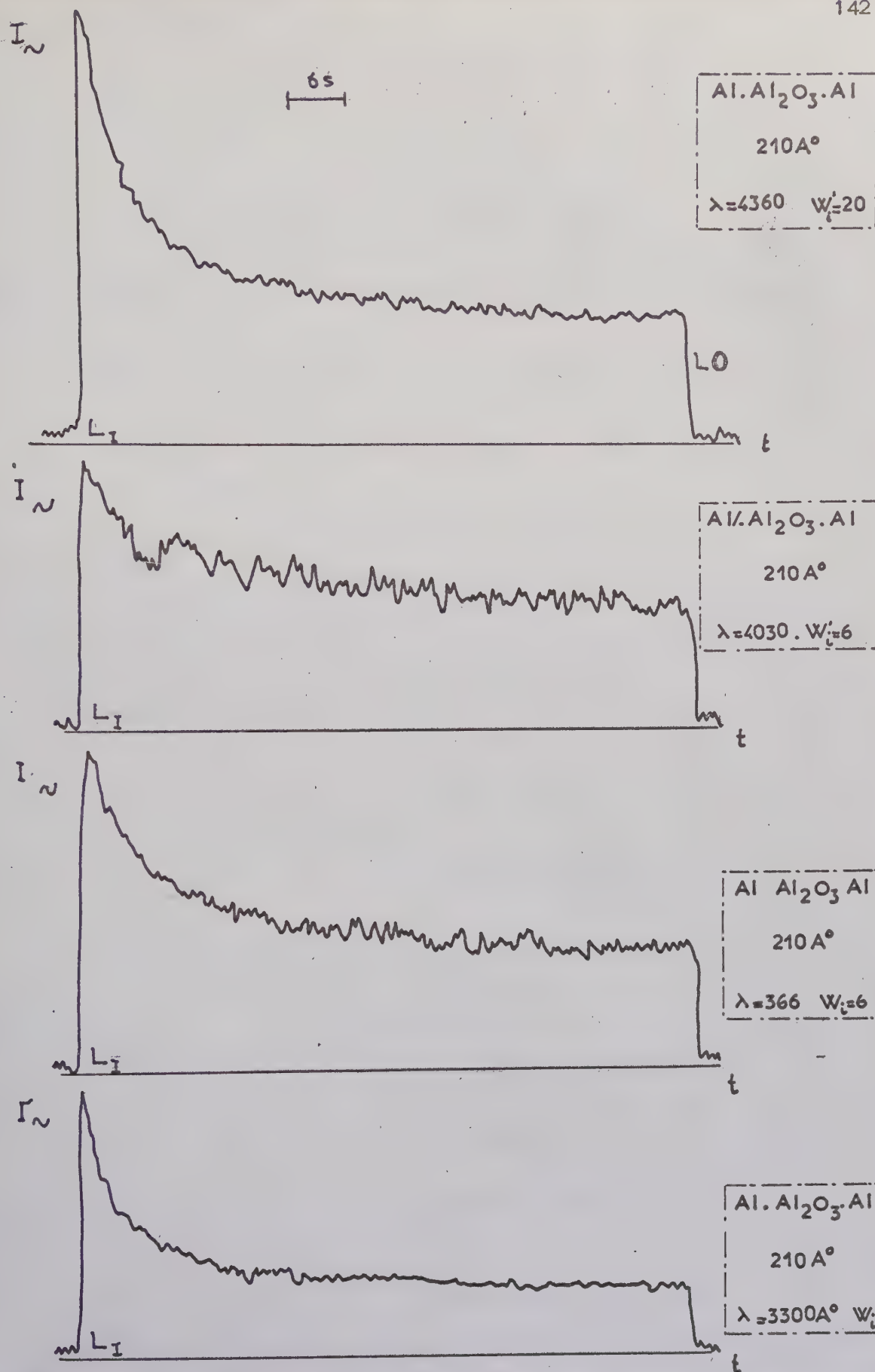
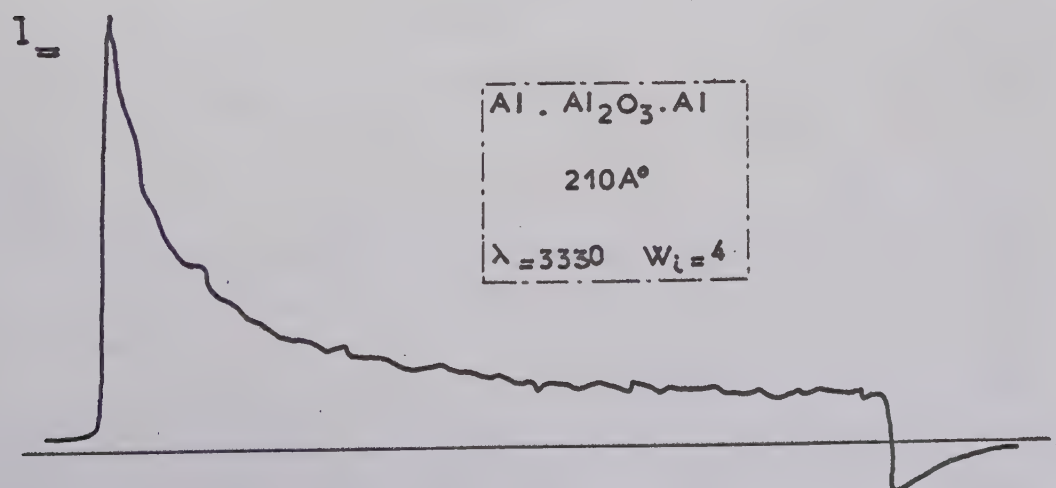
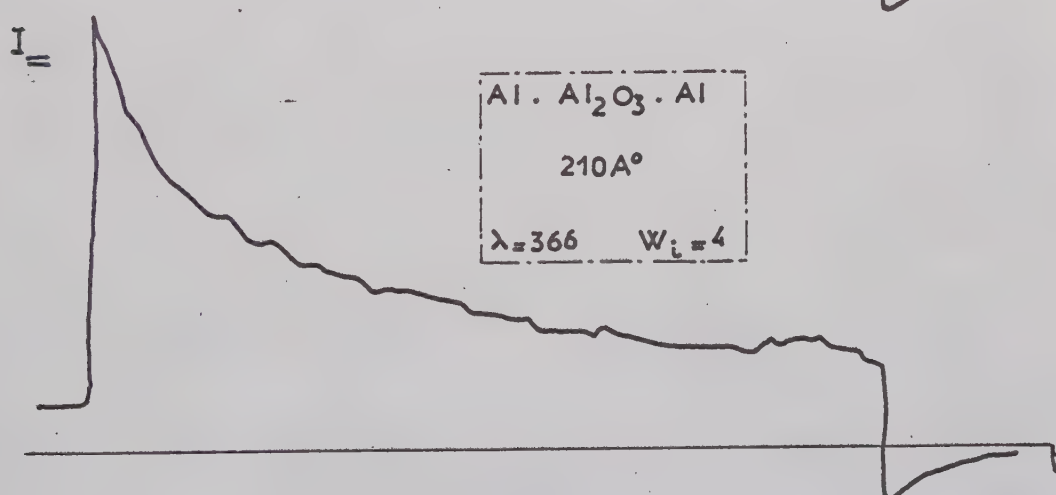
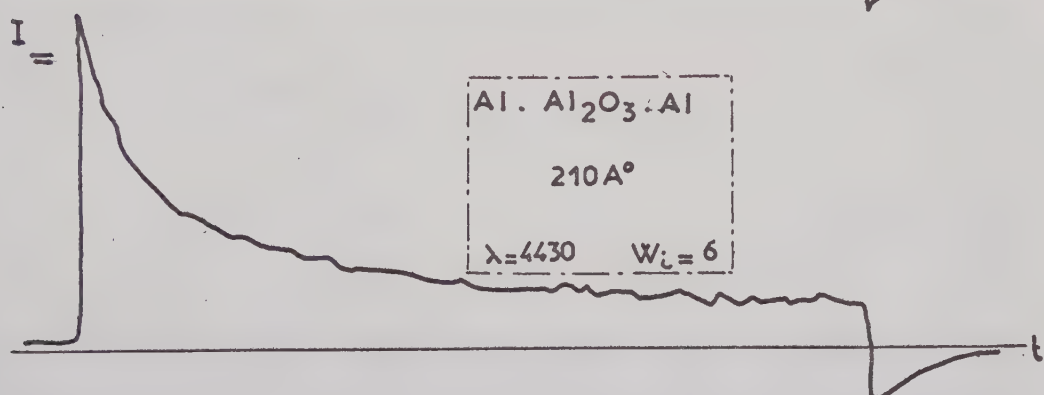
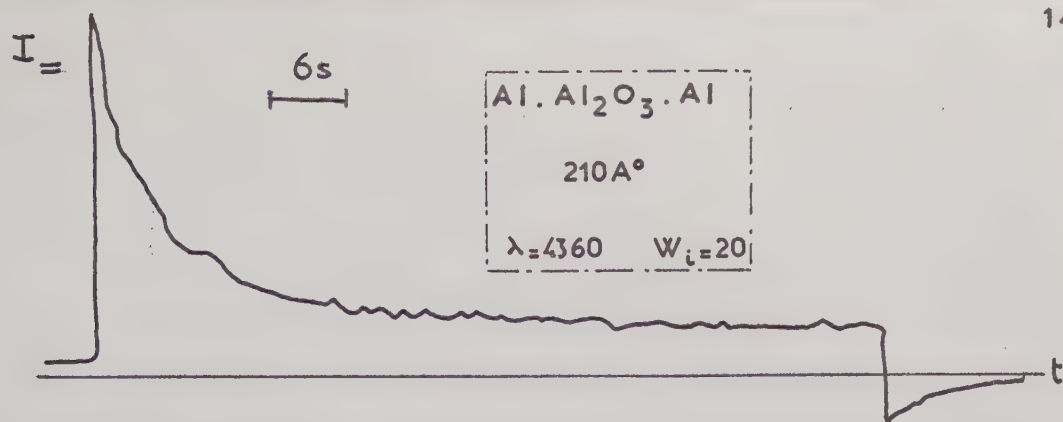
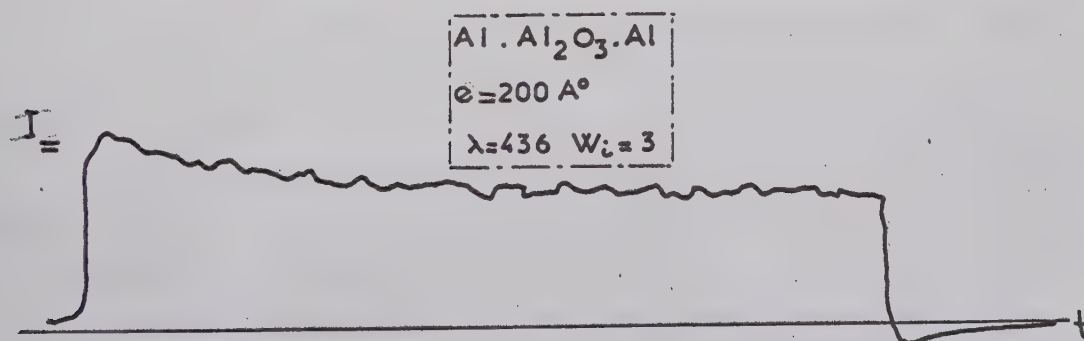
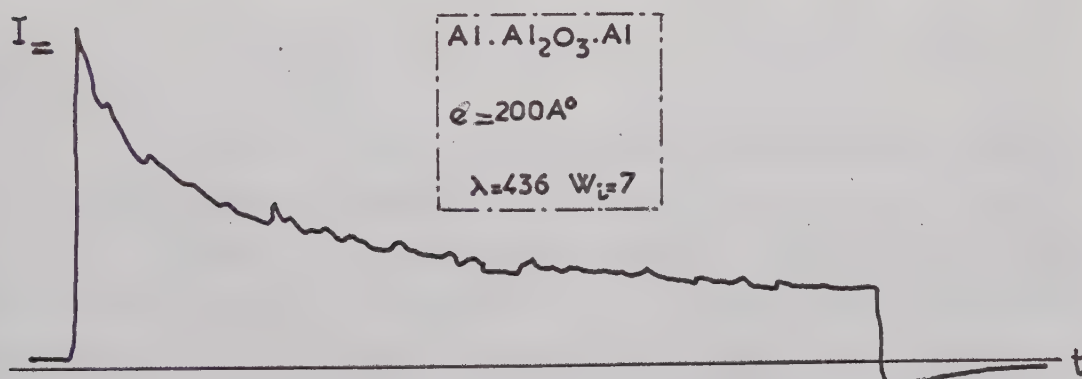
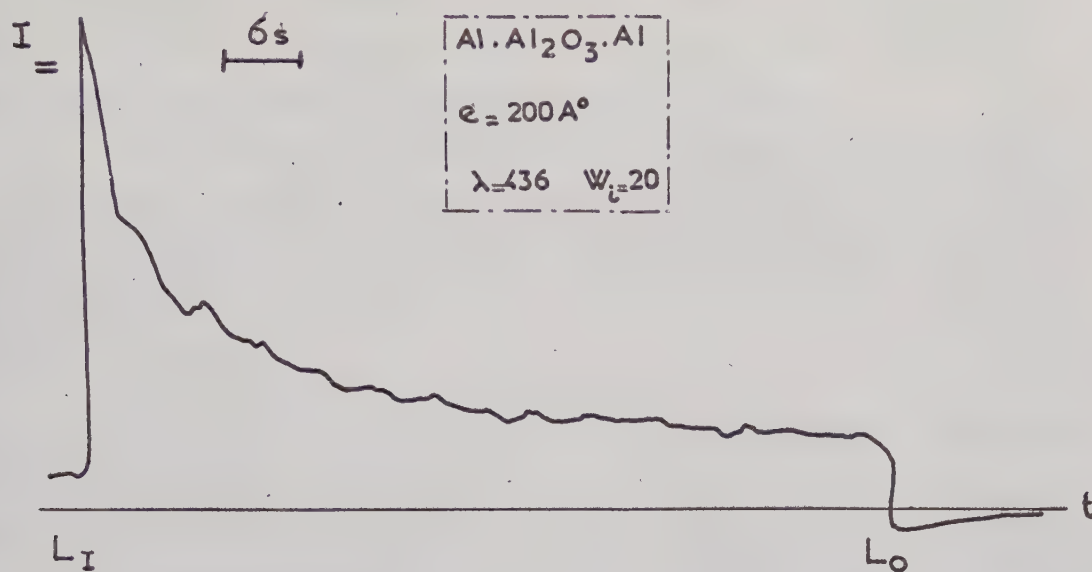


Fig: IX 9





dans les structures aluminium-alumine-métal. Dans ces expériences la couche d'alumine a au moins une centaine d'Å d'épaisseur et est toujours obtenue par oxydation anodique dans des solutions.

Nous avons vérifié l'existence de ce même phénomène dans nos couches d'oxyde obtenues par oxydation anodique dans un plasma d'oxygène sec. Quand on applique des tensions croissantes on constate tout d'abord l'apparition d'une faible lueur bleuâtre et d'une série de scintillations.

Pour des tensions plus importantes l'ensemble de la diode s'illumine et l'émission lumineuse est accompagnée de crépitements sonores. Un examen simultané, à l'oscillographe, de la caractéristique électrique fait apparaître des pics de courants précurseurs du claquage électrique.

Suivant la manière dont on opère, l'opération se termine soit par un claquage de la couche isolante, soit, beaucoup plus souvent, par une rupture de l'électrode supérieure qui est nécessairement mince pour pouvoir observer l'émission.

Les seuls résultats publiés relatifs à la composition spectrale de cette émission lumineuse sont, à notre connaissance, ceux obtenus par HICKMOTT sur des structures Aluminium-Alumine-Or en utilisant une série de filtres interférentiels et un détecteur à photomultiplicateur.

Nous avons pensé qu'il serait particulièrement intéressant d'essayer d'obtenir ces spectres d'émission avec différentes contre-électrodes.

L'utilisation d'un spectrographe avec détection par photomultiplicateur est délicate car l'émission est erratique et il est impossible de savoir à quoi correspond un maximum de courant détecté.

Nous avons donc eu recours à un enregistrement photographique direct sur un film de très grande sensibilité, KODAC type 103-0 ou AGFA RECORD, avec développement spécial.

La quantité de lumière émise par chaque diode étant très faible, il est nécessaire d'en utiliser quarante à cinquante à chaque fois pour obtenir un noircissement du film.

Les résultats obtenus avec des contre-électrodes d'aluminium d'argent et d'or sont représentés sur les clichés de la page 146.

Etant donnée la mauvaise qualité de ces photographies nous avons groupé les raies observées dans le tableau : IX-4.

Spectre du Cadmium

Al-Al₂O₃-Ag Polarité + et -

Al-Al₂O₃-Ag Polarité Ag +

Al-Al₂O₃-Ag Polarité Ag -

Spectre du Mercure

Al-Al₂O₃-A Polarité A + et A -

T A B L E A U - IX - 4 -

Nature de l'échantillon	Al-Al ₂ O ₃ -Ag			Al-Al ₂ O ₃ -Al	Al-Al ₂ O ₃ Au
Polarité appliquée	+et-	Ag ⁺	Ag ⁻	+ et-	+ et-
Longueur d'onde radiation émise λ					
5750	+	+	+		
5450	+	+	+		
5050	+	+	+		
4950	+		+		
4600	+	+	+		
4400	+				
4700	+				
4200	+	+	+		
4130	+	+			
3950	+	+	+	+	+
3800	+		+		
3600	+	+	+		
3350	+	+	+		
3250	+	+	+		
3100	+	+	+	+	
2760	+				
2700	+	+			
2600	+	+			
2480	8 raies	+	+		
2290	8 raies	+			

Il est intéressant de remarquer que :

- 1) Cette émission lumineuse correspond à des niveaux nettement quantifiés.
- 2) Les raies détectées avec tous les échantillons se retrouvent dans le spectre d'émission des diodes Al-Al₂O₃-Ag qui émettent la plus grande

quantité de lumière et il semble donc que ces transitions soient indépendantes de la nature de la contre-électrode.

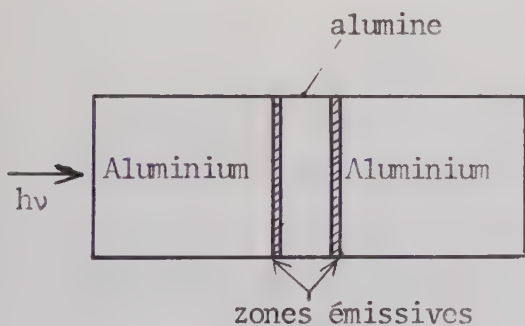
3) Nous avons retrouvé la radiation de longueur d'onde $3950 \text{ \AA}$ rapportée par T. W. HICKMOTT sur des structures Aluminium-Alumine-Or dont l'alumine était obtenue par oxydation anodique en solution. Les autres neuf raies qu'il a signalées sont présentes dans le spectre d'émission de nos diodes $\text{Al-Al}_2\text{O}_3\text{Ag}$ et il est fort probable que, dans le cas de l'or, nous n'avons simplement pas pu les déceler.

IX- INTERPRETATION

IX -7-I - LONGUEUR D'ATTENUATION L DANS L'ALUMINIUM -

La variation du photocourant avec l'épaisseur de la contre-électrode, quand celle-ci est placée du côté de la source lumineuse, est, nous l'avons vu, toujours identique à celle du facteur de transmission de cette contre-électrode dans les structures Aluminium-Alumine-Aluminium.

On peut en conclure immédiatement, et en dehors de toute formulation mathématique, que la longueur d'atténuation des électrons dans l'aluminium est bien inférieure à la longueur d'atténuation du photon.



En effet, si cette longueur d'atténuation est très petite, de l'ordre de trois ou quatre empilements atomiques par exemple, la quasi-totalité des photoélectrons provient des atomes immédiatement au contact de la barrière isolante.

La quantité de lumière reçue par ces atomes est donc proportionnelle au facteur de transmission de la contre-électrode, diminuée de trois ou quatre empilements atomiques, et il en est de même pour le courant photoélectrique qui est directement proportionnel au nombre de photons absorbés. En utilisant les formules établies au chapitre VI nous pouvons obtenir une limite inférieure du rapport n de la longueur d'atténuation du photon et de celle de l'électron

$$n = \frac{\ell_{\text{phot}}}{L_{\text{élect}}}$$

Pour cela examinons les diverses situations expérimentales.

IX - 7-1-1 - Deux électrodes minces d'Aluminium -

On peut négliger les réflexions multiples, et les expressions des courants dûs à l'une et l'autre couche métallique sont données par la formule VI-4-3.

$$\bar{j}_1 \propto \frac{T_1}{n-1} (1 - T_1^{n-1}) P_{12} \quad (IX-1)$$

$$\bar{j}_2 \propto \frac{T_1}{n+1} (1 - T_2^{n+1}) P_{21} \quad (IX-2)$$

Le courant $\bar{j}_2$ est observé en appliquant une forte tension négative électrode contre-électrode, courbe (2) de la figure (IX-6). Sa variation est bien analogue à celle de T_1 pour $T_1 < 0,6$ et sa croissance initiale, pour les très faibles épaisseurs, est due à la grande résistance de la contre-électrode et au diviseur de tension qui en résulte.

Le courant $\bar{j}_1$, lui, est observé en appliquant une forte tension positive électrode-contre-électrode, courbe (1) de la figure (IX-6).

Sa variation est elle aussi identique à celle de T_1 dès que T_1 est inférieur à 0,6 environ.

Le maximum de $\bar{j}_1$ peut provenir, comme dans le cas de $\bar{j}_2$, de la nature granulaire des couches d'aluminium les plus minces, ou encore de l'existence d'une épaisseur optimale ℓ_1 telle que :

$$\frac{d \bar{j}_1}{d \ell_1} = \frac{d \bar{j}_1}{d T_1} \cdot \frac{d T_1}{d \ell_1} = 0 \text{ avec } T_1 = e^{-\alpha \ell_1}$$

Par différentiation de la formule (IX-1) on obtient immédiatement la condition correspondant à ce maximum :

$$\frac{d \bar{j}_1}{d T_1} = \frac{1 - n T_1^{n-1}}{n-1} \quad T_1^{n-1} = e^{-(n-1)\alpha \ell_1} = \frac{1}{n}$$

Le coefficient T_1 est au plus égal au coefficient de transmission de la contre-électrode dont il ne diffère que par les facteurs de transmission des surfaces de contact métal-alumine et métal-air.

On observe le maximum de $\bar{j}_1$ pour $T_1 = 0,6$, ce qui correspondrait à $n = 3$. En fait nous avons vu que la position de ce maximum est indépendante de l'énergie excitatrice, et identique à celle qui correspond au maximum de $\bar{j}_2$. On en conclut que le rapport n est supérieur ou égal à 3, c'est à dire que le maximum théorique se produirait avec des couches d'aluminium trop minces pour permettre d'y prendre les contacts électriques nécessaires aux mesures.

Nous retiendrons donc que : $n > 3$

IX-7-1-2 - Electrodes d'épaisseur quelconque -

Dans le cas des couches épaisses, où on ne peut plus négliger les réflexions multiples, les expressions de $\bar{j}_1$ et de $\bar{j}_2$ sont données par les formules (VI-4-15) et (VI-4-16).

$$\bar{j}_1 \propto (h\nu - \phi_{1M})^2 P_{12} \left\{ \frac{T_1}{n-1} (1 - T_1^{n-1}) + rr^* \frac{T_1}{n+1} (1 - T_1^{n+1}) + \frac{2 T_1}{n} R(r) (1 - T_1^n) \right\} \quad (IX-3)$$

$$\bar{j}_2 \propto (h\nu - \phi_{2M})^2 P_{21} \frac{T_1}{n+1} (1 - T_2^{n+1}) t. t^*. \quad (IX-4)$$

$\bar{j}_1$ est directement proportionnel à T_1 dès que le terme en T_1^{n-1} , et à fortiori ceux en T_1^n et T_1^{n+1} , sont bien inférieurs à l'unité. Or les couches d'aluminium les plus minces sur lesquelles on parvient à prendre un contact électrique ont un facteur de transmission au plus égal à 0,7 dans le domaine spectral exploré, de sorte qu'avec $n > 3$

cette condition est très rapidement satisfaite. Cela explique que, quel que soit l'état de la polarisation le courant mesuré $\bar{j}$, différence des courants $\bar{j}_1$ et $\bar{j}_2$, varie avec ϵ_1 comme le facteur de transmission T_1 .

Ayant établi que le rapport n est supérieur ou égal à 3, on peut aller plus avant et évaluer rapidement la longueur d'atténuation des électrons dans l'aluminium pour les diverses énergies excitatrices, ainsi que le rapport des probabilités de transfert dans l'oxyde en l'absence de polarisation.

Considérons attentivement la manière dont ont été obtenus les résultats du tableau (IX2) relatifs à une structure symétrique Aluminium-Alumine-Aluminium comportant deux électrodes de facteur de transmission voisin de 20 % et une couche d'alumine d'épaisseur déterminée par capacité égale à 35 Å.

En l'absence de polarisation, le courant j_c mesuré en éclairant côté contre-électrode est tel que :

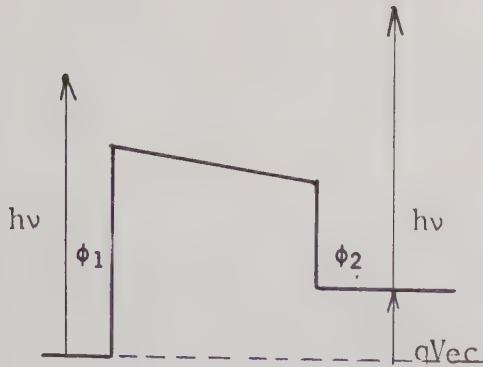
$$\bar{j}_c \propto (h\nu - \phi_1)^2 (Q_1 P_{12} - Q_2 P_{21})$$

et le courant $\bar{j}_e$ obtenu en éclairant côté électrode

$$\bar{j}_e \propto (h\nu - \phi_1)^2 (Q_2 P_{12} - Q_1 P_{21})$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\bar{j}_c}{\bar{j}_e} = \frac{1 - \frac{Q_2}{Q_1} \frac{P_{21}}{P_{12}}}{\frac{Q_2}{Q_1} - \frac{P_{21}}{P_{12}}} \quad (\text{IX-5})$$

L'annulation du courant $\bar{j}_c$ s'obtient en polarisant positivement l'électrode avec une tension V_{oc} au plus égale à 0,3 volt, donc inférieure à $\frac{\phi_1 - \phi_2}{q}$ et telle que :

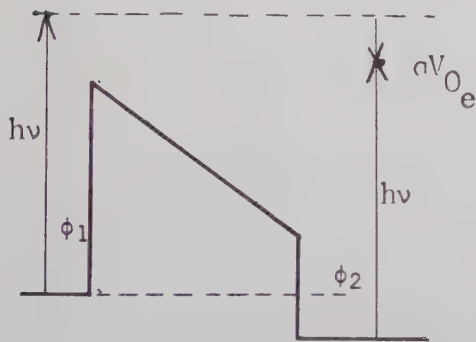


$$(h\nu - \phi_1)^2 Q_1 P_{12}(V_{Oc}) = Q_2 P_{21}(V_{Oc}) (h\nu - \phi_1 + qV_{Oc})^2$$

soit

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \left(\frac{P_{21}}{P_{12}} \right)_{V_{Oc}} \left(\frac{h\nu - \phi_1 + qV_{Oc}}{h\nu - \phi_1} \right)^2 \quad (IX-6)$$

L'annulation du courant $\bar{J}_e$ s'obtient en polarisant positivement l'électrode avec une tension V_{Oe} telle que :



$$(h\nu - \phi_1)^2 Q_2 P_{12}(V_{Oe}) = (h\nu - \phi_1 - qV_{Oe})^2 P_{21} Q_1$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \left(\frac{P_{12}}{P_{21}} \right)_{V_{Oe}} \left(\frac{h\nu - \phi_1}{h\nu - \phi_1 - qV_{Oe}} \right)^2 \quad (IX-7)$$

Les tensions V_{Oc} et V_{Oe} sont ici de l'ordre de 100 à 300 mV de sorte que, si l'on admet que le rapport des probabilités de transfert ne varie pas trop rapidement avec la tension appliquée, comme le suggèrent d'ailleurs tous les faits expérimentaux, on obtient en multipliant (IX-6) et (IX-7) membre à membre :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{h\nu - \phi_1 + qV_{Oc}}{h\nu - \phi_1 - qV_{Oe}}$$

équation qui permet d'atteindre le rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ indépendamment de toute mesure optique si on connaît le seuil ϕ_1 .

Ce seuil est déterminé, pour la structure moyenne étudiée, grâce au diagramme de FOWLER (fig. IX-12). Les deux courbes correspondant à l'éclairage, côté électrode d'une part, et côté contre-électrode d'autre part, placées de part et d'autre de l'axe des abscisses par raison de clarté, conduisent à la même valeur du seuil : $\phi_1 = 1,80 \pm 0,05$ eV.

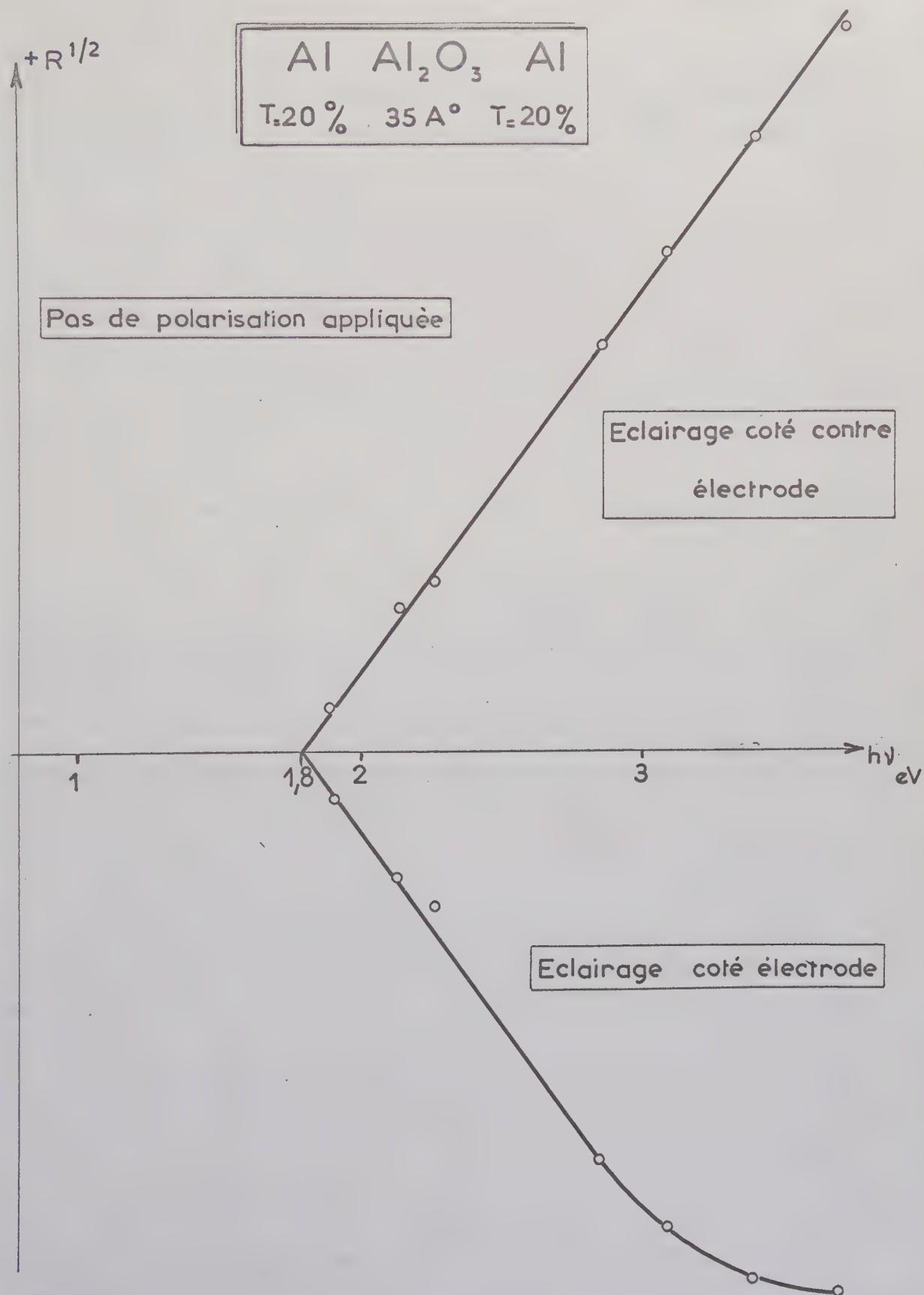


Fig : IX 12

Ayant calculé pour chaque radiation le rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ on obtient le rapport des probabilités de transfert dans l'oxyde $\frac{P_{21}}{P_{12}}$ à partir de l'équation (IX-5) :

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} = \frac{\frac{Q_1}{Q_2} - \frac{\bar{J}_c}{\bar{J}_e}}{1 - \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \frac{\bar{J}_c}{\bar{J}_e}}$$

Les valeurs de $\frac{Q_1}{Q_2}$ et de $\frac{P_{21}}{P_{12}}$ ainsi calculées à partir des valeurs expérimentales du tableau (IX-2) sont rassemblées dans le tableau (IX-5).

hveV	2,14	2,27	2,84	3,08	3,39	3,72
$\frac{Q_1}{Q_2}$	1,67	1,45	1,32	1,29	1,25	1,21
$\frac{P_{21}}{P_{12}}$	0,85	0,914	0,964	0,951	0,94	0,928

TABLEAU IX - 5

La structure étant symétrique, aux erreurs des mesures photométriques près, nous pouvons calculer le rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ en fonction de n . En effet les facteurs de réflexions r_1 et r_2 sont égaux de telle sorte que $r = 0$ $t = 1$ et

$$Q_1 = K \frac{T}{n+1} (1 - T^{n+1})$$

$$Q_2 = K \frac{T}{n-1} (1 - T^{n-1})$$

Avec $n > 3$ et $T = 0,2$ les termes en T^{n+1} et T^{n-1} sont négligeables devant l'unité d'où :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{n+1}{n-1} . \text{ Des valeurs au tableau IX-5 on déduit celles de } n.$$

$h\nu$	2,14	2,27	2,84	3,08	3,30	3,72
n	4	5,45	7,25	7,9	9	10,5

T A B L E A U - IX-6 -

Erreurs : Les seules mesures dont nous ayons eu besoin pour calculer le rapport n sont celles des tensions d'annulation des courants $\bar{J}_c$ et $\bar{J}_e$. Avec des couches d'oxyde de cet ordre de grandeur, les zéros sont très "pointus", et l'erreur commise sur les valeurs de V_{Oe} et V_{Oc} n'est pas supérieure à 2 ou 3 %.

L'erreur expérimentale la plus importante est commise dans la détermination du seuil ϕ_1 , et elle est de l'ordre de 0,05 eV, ce qui n'est préjudiciable que pour les valeurs de $h\nu$ les plus faibles

$$h\nu = 2,14 \text{ et } h\nu = 2,27 \text{ eV.}$$

L'erreur commise ici sur le rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ est au maximum de l'ordre de 20 % pour $h\nu = 2,14$ eV et de 5 % pour $h\nu = 3,72$ eV.

Pour calculer la longueur d'atténuation des électrons L , il faut connaître les longueurs d'atténuation du photon $\ell_{ph} = \frac{1}{\alpha}$ pour chacune des radiations incidentes. Une telle valeur peut en principe se déduire d'une représentation semi-logarithmique du facteur de transmission en fonction de l'épaisseur de la couche métallique. Mais différentes difficultés se présentent. A cause de la faible densité de l'aluminium et de son oxydation rapide, les déterminations gravimétriques des épaisseurs sont imprécises ; d'autre part les propriétés optiques des couches minces présentent un certain nombre "d'anomalies" qui exigent que l'on fasse appel à des méthodes optiques beaucoup plus élaborées (77).

En utilisant les valeurs de l'indice d'extinction de l'aluminium données par G. HASS et R. THUNN (78), nous avons obtenu les valeurs suivantes de la longueur d'atténuation des électrons dans l'aluminium :

$h\nu$ eV	2,14	2,27	2,84	3,08	3,39	3,72
L en Å	18	14	10	9	7,5	6

Comme on le voit cette longueur d'atténuation est une fonction très rapidement décroissante de l'énergie excitatrice $h\nu$.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats relatifs aux libres parcours électron-phonon et électron-surfaces dans l'aluminium qui se déduisent des mesures de conductivité électrique.

Les résultats récents, obtenus sur toute une série de métaux (79) , laissent supposer que ce libre parcours est supérieur à 100 Å. La perte d'énergie associée à un choc électron phonon peut être estimée à partir de la température de DEBYE (80) ce qui donne $\delta E \approx 0,03$ eV.

En fait la perte d'énergie moyenne est encore plus faible car on doit tenir compte des probabilités respectives d'absorption ou d'émission de phonon. Puisque la différence $h\nu - \phi_1$ est dans le plus mauvais cas égale à $0,35 \text{ eV} \pm 0,05$, on voit que ces interactions ne peuvent être responsables des pertes d'énergie observées.

La longueur d'atténuation mesurée ci-dessus doit donc être reliée au libre parcours associé aux interactions inélastiques électron-électron, mais il faut remarquer qu'il ne s'agit dans nos expériences que d'une valeur moyenne sur le domaine d'énergie $E_F + \phi_1$ à $E_F + h\nu$.

Le calcul du libre parcours moyen λ_e correspondant aux interactions individuelles électron-électron dans les métaux a été fait notamment par J.J. QUINN (81) et par MOTISUKI et M. SPARKS (82).

En utilisant les valeurs de l'indice d'extinction de l'aluminium données par G. HASS et R. THUNN (78), nous avons obtenu les valeurs suivantes de la longueur d'atténuation des électrons dans l'aluminium :

$h\nu$ eV	2,14	2,27	2,84	3,03	3,39	3,72
L en Å	18	14	10	9	7,5	6

Comme on le voit cette longueur d'atténuation est une fonction très rapidement décroissante de l'énergie excitatrice $h\nu$.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats relatifs aux libres parcours électron-phonon et électron-surfaces dans l'aluminium qui se déduisent des mesures de conductivité électrique.

Les résultats récents, obtenus sur toute une série de métaux (79) , laissent supposer que ce libre parcours est supérieur à 100 Å. La perte d'énergie associée à un choc électron phonon peut être estimée à partir de la température de DEBYE (80) ce qui donne $\delta E \approx 0,03$ eV.

En fait la perte d'énergie moyenne est encore plus faible car on doit tenir compte des probabilités respectives d'absorption ou d'émission de phonon. Puisque la différence $h\nu - \phi_1$ est dans le plus mauvais cas égale à $0,35 \text{ eV} \pm 0,05$, on voit que ces interactions ne peuvent être responsables des pertes d'énergie observées.

La longueur d'atténuation mesurée ci-dessus doit donc être reliée au libre parcours associé aux interactions inélastiques électron-électron, mais il faut remarquer qu'il ne s'agit dans nos expériences que d'une valeur moyenne sur le domaine d'énergie $E_F + \phi_1$ à $E_F + h\nu$.

Le calcul du libre parcours moyen λ_e correspondant aux interactions individuelles électron-électron dans les métaux a été fait notamment par J.J. QUINN (81) et par MOTISUKI et M. SPARKS (82).

Ils ont montré que le libre parcours d'électrons d'énergie E supérieure au niveau de FERMÍ E_F varie sensiblement comme $\frac{1}{(E-E_F)^2}$.

S.M. SZE and al (67) ont donné une démonstration immédiate de ce résultat en supposant l'élément de matrice d'interaction constant. Nos résultats sont en bon accord avec ces prévisions théoriques fig.(IX-13).

Nous avons rassemblé dans le tableau (IX-7) les différentes valeurs trouvées dans la littérature des longueurs d'atténuation dans l'aluminium :

Référence	Année	Méthode utilisée	Energie	L
83	1961	Triode solide TET	1 eV	1000 Å
26	1964	Triode à vide à cathode froide	4 eV	70 Å
			6 eV	50 Å
58	1965	Elargissement distribution en énergie	6 eV	1000 Å
79	1966	Triode solide SMS	1 eV	100 Å ±30 Å

TABEAU IX-7

La dispersion des résultats est considérable ; les valeurs trouvées semblent dépendre fortement de la méthode de mesure choisie d'une part et de l'analyse qui est faite des résultats d'autre part.

Au point de vue ordre de grandeur, nos résultats sont en excellent accord avec ceux de la référence (79) obtenus avec un dispositif actif du type semiconducteur-métal-semiconducteur. L'extrapolation de la relation sensiblement linéaire entre L et λ^2 que nous avons obtenu donne en effet $L_{1\text{ eV}} = 82 \text{ Å} \pm 20 \text{ Å}$.

La méthode que nous venons d'exposer ne fait appel qu'à une seule hypothèse : c'est que le rapport $P = \frac{P_{21}}{P_{12}}$ ne varie pas trop

Longueur d'atténuation des électrons dans l'aluminium

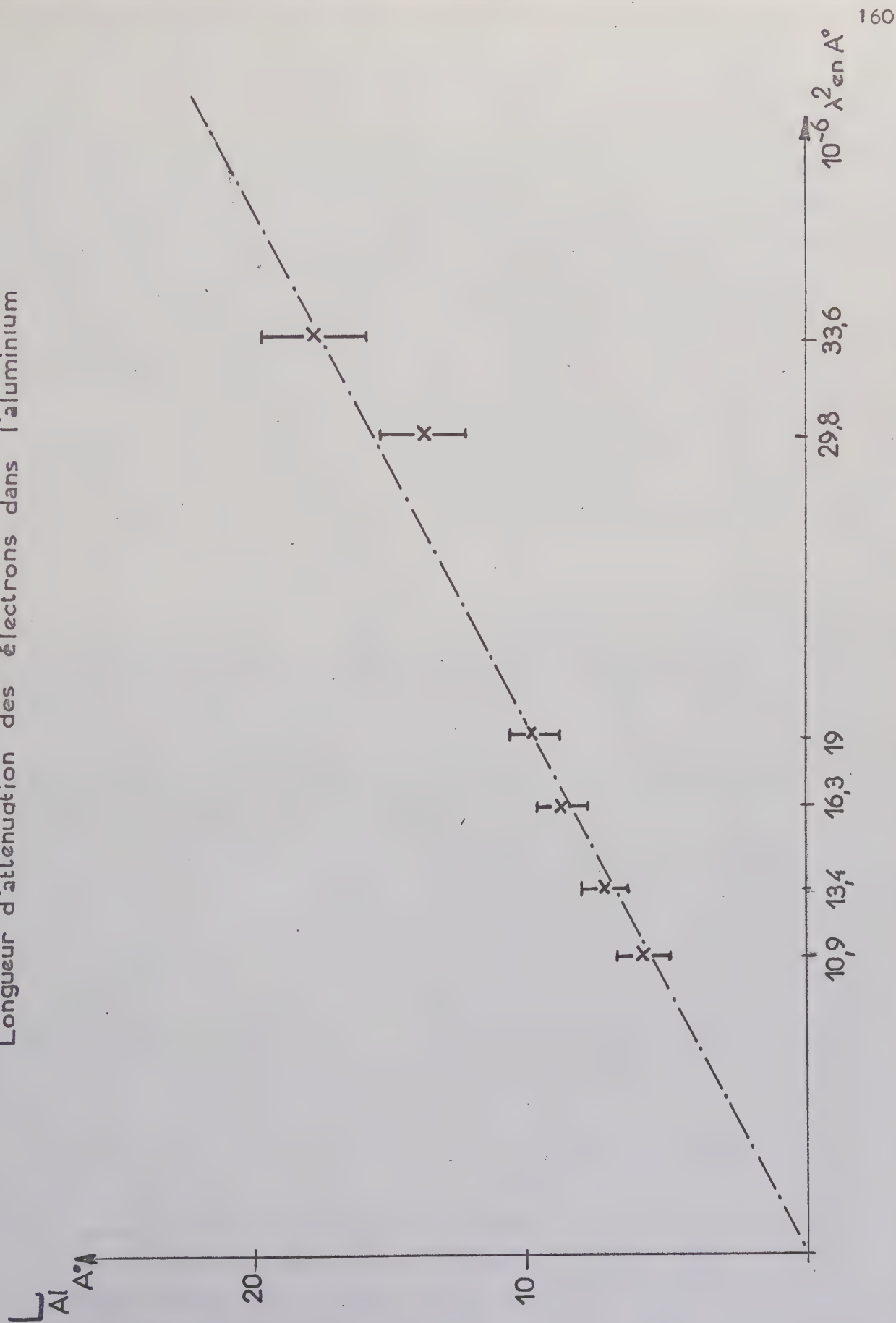


Fig: IX 13

rapidement avec la tension appliquée. Ceci nous paraît justifié par la faible variation de ce rapport avec l'énergie excitatrice $h\nu$. Au point de vue expérimental cette méthode ne nécessite aucune mesure d'épaisseur et est exempte des difficultés dues aux variations éventuelles du seuil d'émission avec l'épaisseur de la contre-électrode. Son emploi est malheureusement limité en pratique aux métaux donnant un oxyde isolant.

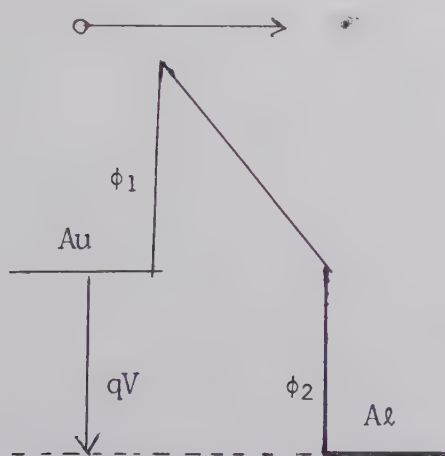
IX - 7 -2 LONGUEUR D'ATTENUATION DANS L'OR -

Pour l'évaluer on peut utiliser les enregistrements de la variation du photocourant avec l'épaisseur de la contre-électrode d'or. En l'absence de polarisation appliquée fig. (IX-8) ou avec une polarisation négative Aluminium-Or, le courant mesuré correspond à une émission d'électrons par l'électrode d'aluminium.

Pour les radiations utilisées, le photocourant originaire de l'électrode d'or, $\bar{J}_1$, est beaucoup plus petit que celui issu de l'électrode d'aluminium, de sorte que, dans ces deux expériences, on mesure pratiquement le courant :

$$\bar{J}_2 = \frac{T_1}{n+1} t. t^* (1-T_2^{n+1})$$

qui doit varier comme T_1 avec l'épaisseur de la contre-électrode ℓ_1 . C'est effectivement ce que l'on observe.



En présence d'une forte polarisation positive $V_{Al-Au} = 3,5V$ on obtient l'enregistrement du courant émis par la contre-électrode d'or. Le facteur de réflexion de l'or étant petit, inférieur à 30 %, on peut en première approximation négliger les réflexions multiples dans l'isolant et écrire :

$$\bar{J}_1 = \frac{T_1}{n-1} (1 - T_1^{n-1}) P_{12}$$

Nous avons mesuré le facteur de transmission de la couche d'or déposée sur quartz dont nous avons étudié l'émission photoélectrique ; les résultats sont reportés sur la figure (IX-14) ainsi que ceux de Philip (84), obtenus avec des couches d'or, évaporées sur quartz dans un vide classique.

Etant donné la différence de préparation et les erreurs commises dans l'un et l'autre cas dans la détermination des épaisseurs on peut

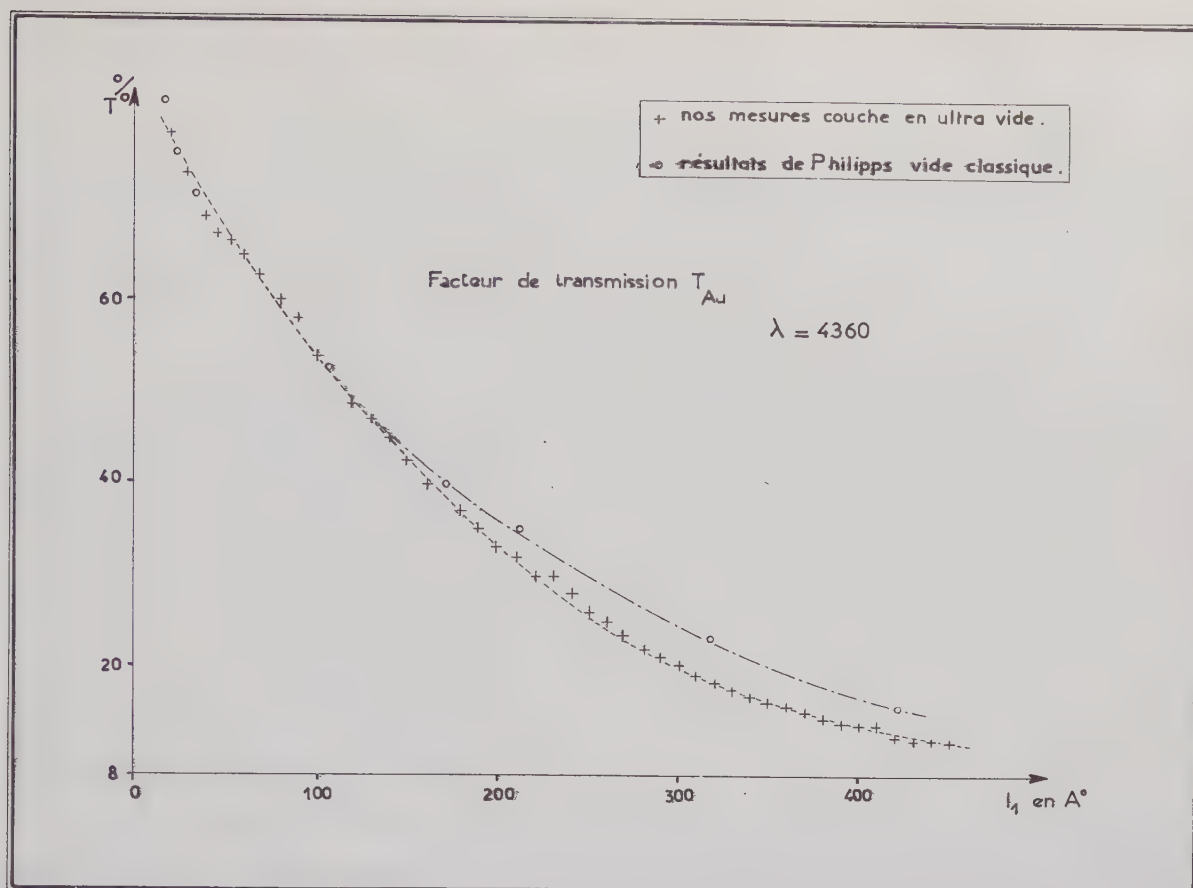


Fig: IX 14

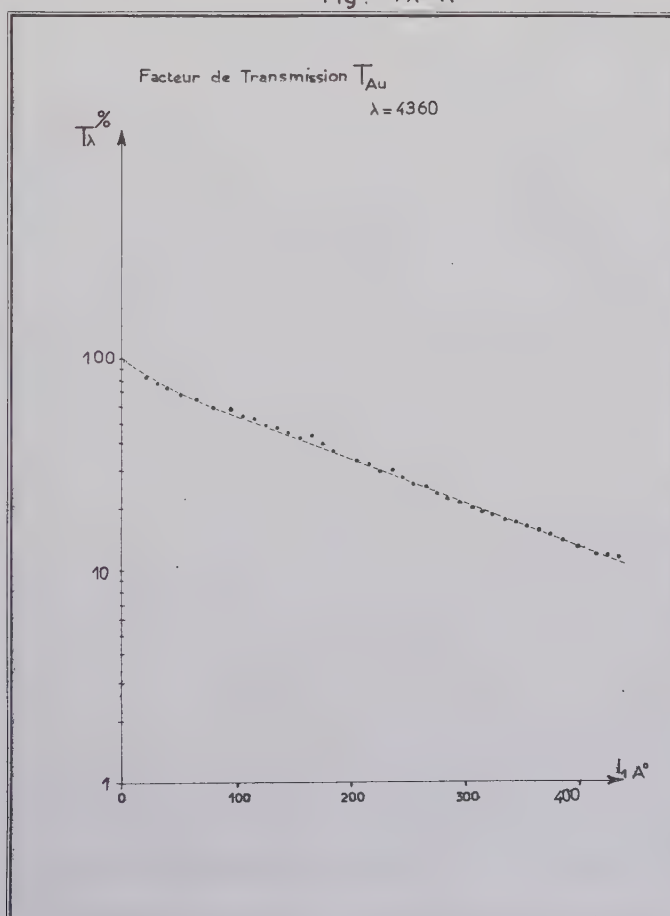


Fig: IX 14

considérer l'accord comme satisfaisant. Ce facteur de transmission T_1 varie de façon sensiblement exponentielle avec l'épaisseur λ_1 et conduit à adopter pour la longueur d'absorption du photon d'énergie

$$h\nu = 2,84 \text{ eV la valeur } \lambda_{ph} \neq 180 \text{ Å.}$$

Contrairement au cas de l'aluminium, de nombreux travaux expérimentaux ont porté sur la détermination des longueurs d'atténuation des électrons dans l'or. Les résultats essentiels ont été résumés par SZE, MOLL et SUGANO (67) les plus récents dans la référence (79).

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats relatifs à une valeur de l'énergie excitatrice de l'ordre de 3 eV mais d'après les valeurs obtenues pour d'autres énergies on peut penser que cette longueur d'atténuation doit être de l'ordre d'une centaine d'Å dans des couches d'or polycristallines et non lacunaires.

Les observations en microscopie et diffraction électronique de nos propres couches fig. (IX-15), montrent qu'elles ont bien une structure de ce type.

Nous avons donc effectué un calcul du courant j_1 en remplaçant T_1 par $e^{-\alpha\lambda_1}$ et en faisant varier $\alpha\lambda_1$ de 0 à $\frac{440}{180} \simeq 2,5$.

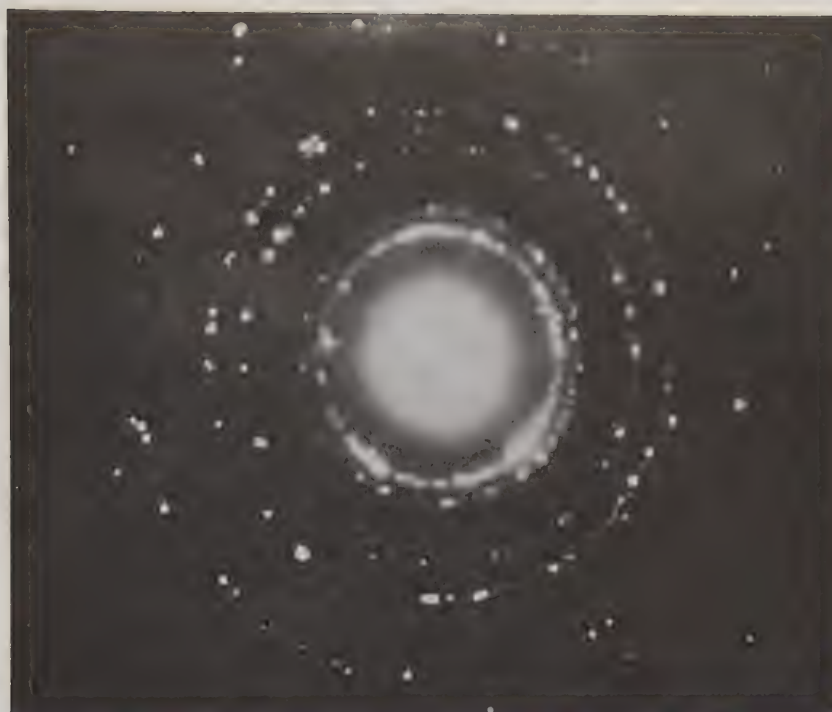
Sur la figure (IX-16) sont reportées la courbe expérimentale et les courbes calculées, obtenues en ajustant les valeurs du maximum et la position de l'origine de la courbe théorique et de la courbe expérimentale, puis en construisant le reste de la courbe théorique.

Comme on le voit, le meilleur accord correspond à la valeur $n = 1,4$ ce qui donne pour la longueur d'atténuation de l'électron :

$$L_{2,84 \text{ eV}} \propto \frac{200}{1,4} \simeq 140 \text{ Å}$$

en parfait accord avec les prévisions.

Il serait souhaitable d'effectuer des mesures dans un domaine étendu de longueurs d'ondes, afin de vérifier si l'on obtient bien une variation du rapport n . Le manque de sensibilité de notre appareillage ne nous l'a pas permis. On peut noter cependant l'accord remarquable entre l'allure des courbes calculées et l'allure de la courbe expérimentale. Le désaccord dans le domaine des épaisseurs très faibles est dû, selon nous, à la très grande résistance des couches très minces d'or.



1 μ



Fig. IX -15 Photographie en microscopie électronique et diagramme de diffraction d'une couche d'or d'épaisseur massique

Comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes calculées pour diverses
valeurs de $n = \frac{\ell_{\text{phot}}}{L_{\text{electron}}}$



$$\underline{V_{\text{Al-Au}} = 3,5 \text{ V.}}$$

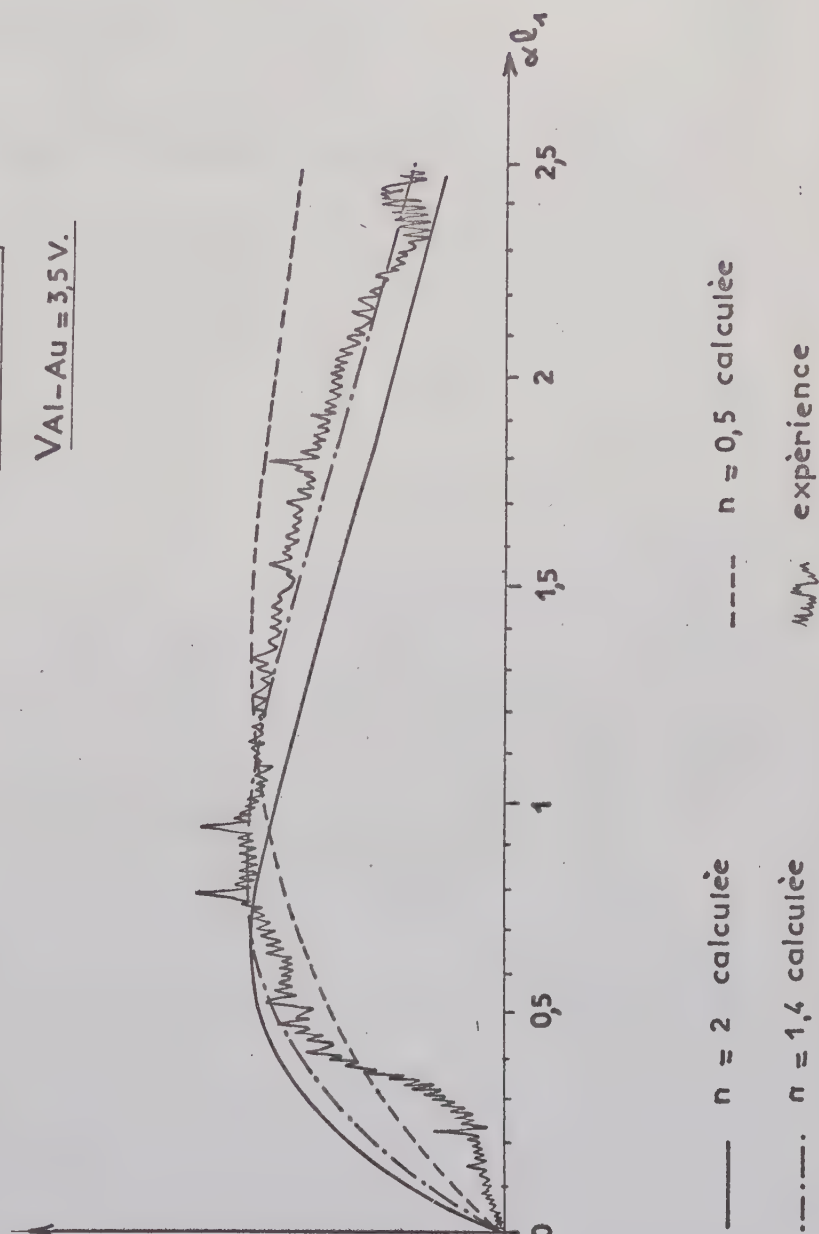


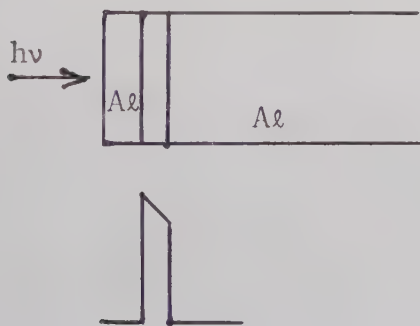
Fig : IX.16

IX - 7 -3- SENS DU COURANT PHOTOELECTRIQUE EN L'ABSENCE DE POLARISATION -

IX - 7 - 3-1 - Structures aluminium-alumine-aluminium.

Contre-électrode mince - Electrode épaisse.

Nous avons déjà indiqué, qu'avec une électrode d'aluminium très épaisse, la contre-électrode d'aluminium placée, du côté de la source lumineuse, émet toujours la majorité des électrons. Ce fait expérimental a été généralement attribué aux pertes d'énergie dans l'oxyde, mais nous allons montrer que l'on peut l'expliquer tout aussi bien en admettant une probabilité de transfert indépendante du sens de propagation.



L'électrode étant très épaisse et la contre-électrode semi-transparente on peut, dans les expressions des facteurs de réflexion r et de transmission t , négliger les termes en r_1 et $r_1 r_2$ devant l'unité et les expressions des courants $\bar{J}_1$ et $\bar{J}_2$ deviennent :

$$\bar{J}_1 \propto \left\{ \frac{T_1}{n-1} (1-T_1^{n-1}) + |r_2|^2 \frac{T_1}{n+1} (1-T_1^{n+1}) + 2R(-r_2) \frac{T_1}{n} (1-T_1^n) \right\} P_{1-2}$$

$$\bar{J}_2 \propto \frac{T_1}{n+1} (1-r_2) (1-r_2)^{n+1} P_{2 \rightarrow 1} \quad (\text{car } T_2 = 0)$$

La probabilité de transfert P_{12} dans le sens de la force électrique ne peut être que supérieure à la probabilité de transfert P_{21} .

La contre-électrode d'aluminium sera positive quel que soit le rapport

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} < 1 \quad \text{si :}$$

$$\frac{T_1}{n-1} (1 - T_1^{n-1}) + |r_2|^2 \frac{T_1}{n+1} (1 - T_1^{n+1}) + 2R(-r_2) \frac{T_1}{n} (1 - T_1^n) \geq \frac{T_1}{n+1} (1 - r_2) (1 - r_2)^*$$

$|r_2|^2$ représente le facteur de réflexion d'une couche épaisse d'aluminium et est voisin de 0,9. La condition ci-dessus devient :

$$\frac{1 - T_1^{n-1}}{n-1} + \frac{0,9(1 - T_1^{n+1})}{n+1} + \frac{2R(-r_2) (1 - T_1^n)}{n} \geq \frac{1,9 + 2R(-r_2)}{n+1}$$

La partie réelle $R(-r_2)$ se calcule à partir des indices de l'alumine $n = 1,65$ et de l'aluminium $n_2 = \nu - j\chi$

$$2R(-r_2) = 2|r_2| \cos \phi \quad \text{avec} \quad \tan \phi = \frac{\Im(-r_2)}{\Re(-r_2)} = \frac{2n\chi}{n^2 - \nu^2 - \chi^2}$$

Pour toutes les longueurs d'onde utilisées le rapport $\frac{\chi}{\nu}$ est voisin de 10, de sorte que $\tan \phi \approx -\frac{2n\chi}{\nu^2} = -\frac{3,30}{\nu^2}$. Des valeurs de G. HASS on déduit $2R(-r_2) \approx 1,4\chi^2$ dans le domaine spectral exploré.

La condition pour que la contre-électrode soit positive quel que soit le rapport des probabilités de transfert dans l'oxyde devient :

$$\frac{1 - T^{n-1}}{n-1} + \frac{0,9}{n+1} (1 - T^{n+1}) - \frac{1,4}{n} (1 - T^n) \geq \frac{0,5}{n+1}$$

équation qui, compte tenu de $n > 4$, est toujours satisfaite si $T_1 < 0,7$ ce qui est toujours le cas expérimental.

Il est peu probable qu'un tel calcul rende compte de manière satisfaisante de la réalité mais il montre, que dans ce cas limite comme dans celui où l'on néglige les réflexions multiples, la contre-électrode, située côté lumière incidente, peut être positive avec un rapport des probabilités de transfert dans l'oxyde égal à l'unité.

On ne peut donc, à notre avis, tirer d'un tel fait expérimental de conclusions relatives à la longueur d'atténuation des électrons dans l'alumine.

IX-7-3-2 - Structures aluminium-alumine-argent et aluminium-alumine-or.

Le rapport des probabilités de transfert $\frac{P_{21}}{P_{12}}$ dans les couches minces d'alumine est, nous l'avons vu, de l'ordre de 0,95. Dans ces conditions le sens du courant photoélectrique est uniquement imposé par le nombre d'électrons photoexcités dans l'une et l'autre électrode.

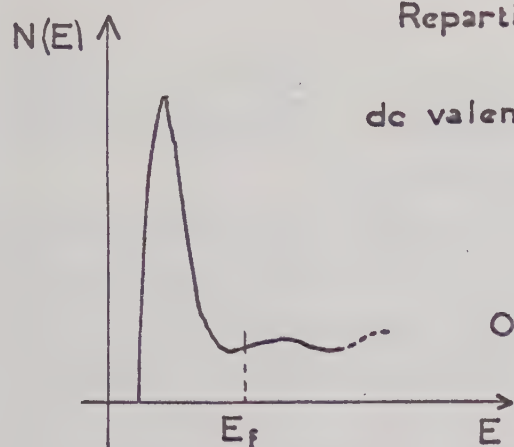
Le calcul de ce nombre de porteurs, exposé au chapitre VI implique pour des métaux différents la connaissance de la proportion de transitions optiques qui participent à l'émission et est fonction de la géométrie de chaque échantillon étudié.

D'après les valeurs publiées des facteurs de transmission de couches minces d'or et d'argent (84) (40), le coefficient d'absorption de ces couches est inférieur à celui des couches minces d'aluminium dans le proche ultraviolet et le début du visible.

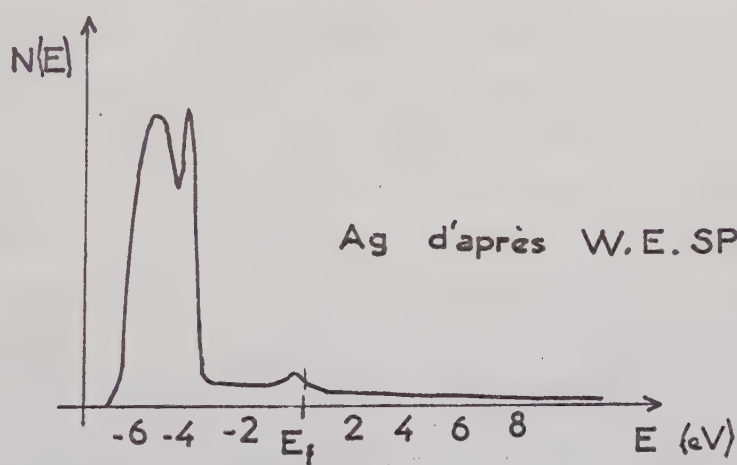
Ceci traduit la forme de la répartition en énergie des électrons de conduction de ces métaux (48) (59) (86) et permet de penser, que le nombre d'électrons engendrés dans l'électrode d'aluminium est supérieur à celui engendré dans les contre-électrodes d'or ou d'argent comme nous l'avons constaté expérimentalement.

Les courbes de répartition en énergie des électrons de conduction de l'aluminium et de l'or (fig. IX-17) montrent que le nombre d'électrons disponibles diminue dans le premier cas quand l'énergie

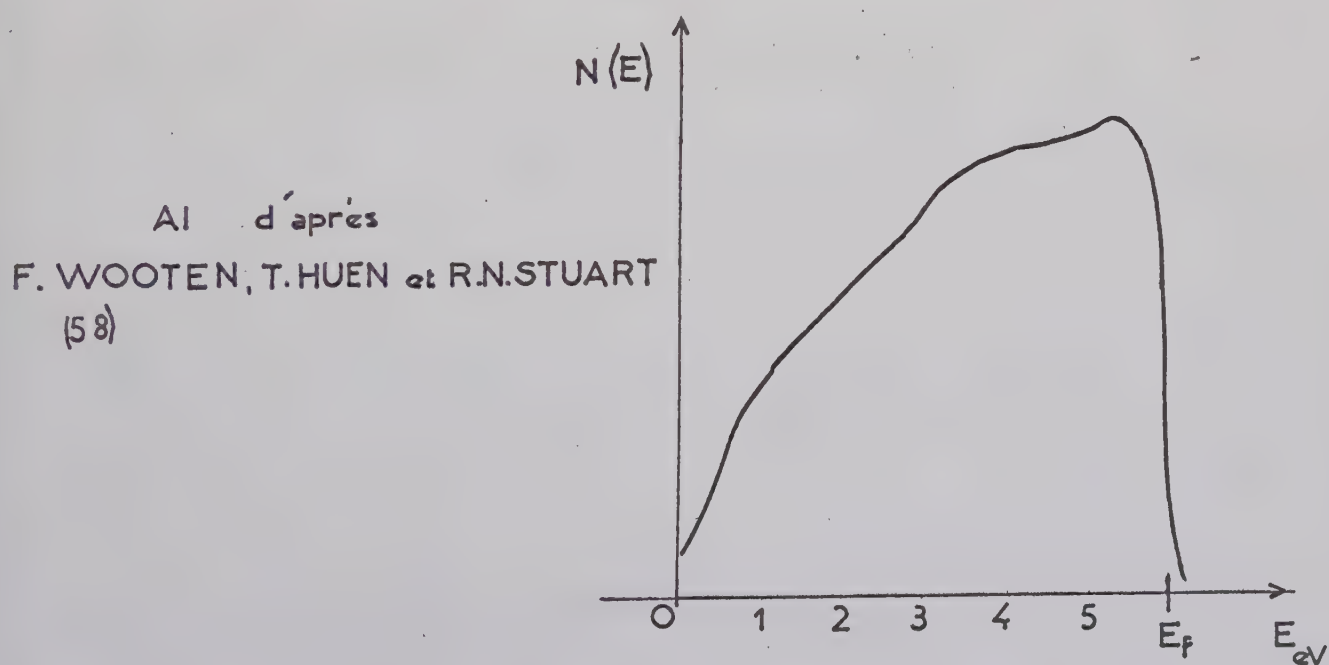
Repartition en énergie des électrons
de valence de l'or, de l'argent et de l'aluminium



Or d'après C. MANDÉ (86)



Ag d'après W. E. SPICER (59)



Al d'après

F. WOOTEN, T. HUEN et R. N. STUART
(58)

Fig IX 17

diminue à partir du niveau de FERMI et passe par un maximum très prononcé dans le deuxième cas à 5 eV au-dessous de l'énergie de FERMI.

Ceci peut expliquer le fait que, pour une structure Or-Alumine-Aluminium, l'électrode soit émettrice d'électrons dans le domaine d'énergie que nous avons étudié (1,9 à 3,72 eV) et que, la contre-électrode d'or soit au contraire émettrice avec une radiation d'énergie égale à 5 eV comme l'a constaté TOSSER.

IX-7-4 - TENSION D'ANNULATION DU PHOTOCOURANT DES STRUCTURES $Al-Al_2O_3-Al$

Cette tension d'annulation est fonction de l'épaisseur de la contre-électrode, de l'épaisseur d'oxyde et de la radiation excitatrice $h\nu$. Dans l'hypothèse que nous adoptons, ceci résulte immédiatement de la formule VI-3-5.

$$\begin{aligned} \bar{j}_1 &= Q_1 P_{12} (h\nu - \phi_{1M})^2 \\ \bar{j}_2 &= Q_2 P_{21} (h\nu - \phi_{2M})^2 \end{aligned} \quad j = j_1 - j_2$$

Cette annulation se produit pour une tension appliquée V telle que :

$$Q_1 P_{12} (h\nu - \phi_{1M_V})^2 = Q_2 P_{21} (h\nu - \phi_{2M_V})^2$$

Deux cas sont à considérer :

$$\begin{aligned} 1) \quad |qV| &< \phi_1 - \phi_2 \quad \phi_{1M} = \phi_1 \\ &\quad \phi_{2M} = \phi_1 - qV \quad \text{d'où} \end{aligned}$$

$$qV = (h\nu - \phi_1) \left\{ \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)^{1/2} \left(\frac{P_{12}}{P_{21}} \right)^{1/2} - 1 \right\}$$

$$2) \quad |qV| > \phi_1 - \phi_2 \quad \phi_{1M} = \phi_2 + |qV| \quad \phi_{2M} = \phi_2$$

ce qui donne

$$qV_{0e} = (h\nu - \phi_2) \left\{ 1 - \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)^{-1/2} \left(\frac{P_{12}}{P_{21}} \right)^{-1/2} \right\}$$

Dans l'un et l'autre cas, la valeur de cette tension d'annulation est bien une fonction de l'énergie excitatrice $h\nu$ et non pas une constante.

Si on s'en réfère à ces formules, les variations de la tension d'annulation avec l'épaisseur de la contre électrode fig. (IX-4) traduisent les **variations** du rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ avec cette épaisseur ℓ_1

Les variations avec l'épaisseur de la couche d'oxyde peuvent résulter à la fois de celle des rapports $\frac{Q_1}{Q_2}$ et $\frac{P_{21}}{P_{12}}$. Les premières peuvent être dûes à la modification des changements de phase aux zones de transition métal-isolant par exemple, ainsi qu'à l'introduction du retard supplémentaire $\frac{4\pi n \ell s}{\lambda}$, pour les couches d'oxyde les plus épaisses.

Nous ne pensons pas que l'on puisse rendre compte, au point de vue quantitatif, de ces variations étant donnée la complexité de la réalité physique et l'importance des pièges et des charges d'espace que nous avons négligés jusqu'ici. Nous croyons par contre, que la considération des éclaircissements respectifs des deux lames métalliques permet d'expliquer simplement l'ensemble des phénomènes observés sans aboutir aux mêmes contradictions qu'avec l'hypothèse d'une propagation imposée par le champ électrique.

IX-7-5- LONGUEUR D'ATTENUATION EN ENERGIE DANS L'ALUMINE -

Il est intéressant de remarquer dans les expériences de renversement du sens du courant avec le sens de la lumière incidente que le rapport des courants $\frac{j_c}{j_e}$, obtenus en éclairant d'abord côté contre-électrode puis côté électrode, est minimum pour la radiation $h\nu = 2,34$ eV aussi bien avec des échantillons dont l'épaisseur d'oxyde déterminée par capacité est égale à 35 Å qu'avec ceux de 50 Å.

Le fait que le rapport $\frac{j_c}{j_e}$ augmente, d'une part quand on se rapproche du seuil, et d'autre part pour les fortes énergies, suggère l'existence de deux mécanismes possibles d'interaction dans l'isolant.

Le premier, quasi élastique, n'affecterait que les électrons excités à une énergie voisine du seuil photoélectrique et serait responsable de l'augmentation du rapport $\frac{j_c}{j_e}$ aux faibles énergies.

Le deuxième mécanisme, très inélastique, processus d'ionisation par choc par exemple, se manifesterait d'autant plus que l'énergie initiale serait plus grande.

On est donc tenté d'écrire pour les probabilités de transfert des électrons des expressions de la forme

$$P_{12} = T_1$$

$$P_{21} = T_2 e^{-s/L}$$

L représente la longueur d'atténuation associée au mécanisme inélastique

T_1 et T_2 l'effet des réflexions quantiques et des réflexions par chocs élastiques.

Pour des énergies très nettement supérieures au seuil, T_2 doit être peu différent de T_1 de telle sorte que, dans cette hypothèse, on peut remplacer le rapport $\frac{P_{21}}{P_{12}}$ par $e^{-s/L}$

En utilisant les résultats du tableau (IX-2) et du tableau (IX-3) on déduit :

$e = 35 \text{ Å}$ $\phi_1 = 1,8 \pm 0,05$	$h\nu$	2,84	3,08	3,39	3,72
	$h\nu - \phi_1$	1,04	1,28	1,59	1,92
	$e^{S/L}$	1,037	1,055	1,064	1,077

$e = 50 \text{ Å}$ $\phi_1 = 2,0 \pm 0,05$	$h\nu$	2,84	3,08	3,39	3,72
	$h\nu - \phi_1$	0,84	1,08	1,39	1,72
	$e^{S/L}$	1,074	1,088	1,11	1,11

La détermination de $e^{S/L}$ à partir de l'équation

$$e^{S/L} = \frac{P_{12}}{P_{21}} = \frac{1 - \frac{Q_1}{Q_2} - \frac{\bar{J}_c}{\bar{J}_e}}{\frac{Q_1}{Q_2} - \frac{\bar{J}_c}{\bar{J}_e}}$$

est très imprécise.

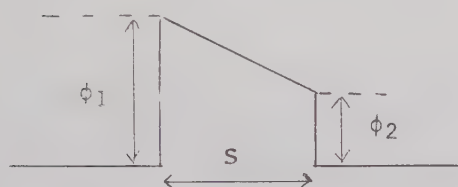
En effet, la valeur absolue du rapport $\frac{\bar{J}_c}{\bar{J}_e}$ n'est, dans le meilleur cas, connue qu'avec une précision de l'ordre de 15 % car sa mesure exige, soit un retournement de la diode, soit l'emploi de deux faisceaux lumineux, et la symétrie du montage ne peut jamais être totalement réalisée.

L'erreur principale commise dans la détermination du rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ porte sur la détermination du seuil photoélectrique et la précision sur ce terme n'est pas meilleure que 5 à 6 %.

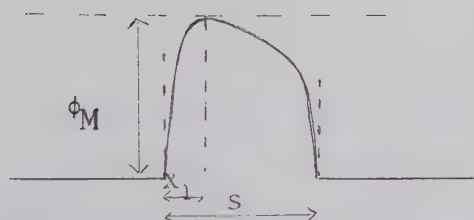
Par contre, ayant choisi une valeur de ϕ_1 et toutes les mesures de $\bar{J}_C$ et de $\bar{J}_0$ étant faites dans les mêmes conditions, la précision sur la variation relative de ce terme quand on passe d'une radiation à la suivante est bien supérieure et peut être de l'ordre de 1 à 2 % si l'on tient compte de la règle des compensations.

La croissance du terme en $e^{s/L}$ avec l'énergie excitatrice $h\nu$ n'est donc pas douteuse et implique une décroissance de la longueur d'atténuation L avec l'énergie des photoélectrons.

Pour pouvoir à partir des résultats ci-dessus attribuer une valeur à L , il est nécessaire de connaître l'épaisseur effective sur laquelle se produit l'assymétrie de la barrière.



Si, par exemple on néglige la force image, l'épaisseur s est égale à l'épaisseur e , et on peut encore hésiter entre la valeur Δs déduite des caractéristiques d'effet tunnel ou la valeur e déduite des mesures de capacité.



Si on tient compte de la force image et du fait que le maximum d'énergie potentielle est situé à la distance x_1 de la contre-électrode, l'épaisseur s est simplement égale à $e - 2x_1$.

C'est ce dernier point de vue que nous adopterons pour terminer le calcul mais les résultats ne sont pas très différents de ceux que l'on obtiendrait en considérant la valeur Δs_1 .

En reprenant le calcul exposé dans l'étude de la barrière de potentiel on trouve avec $\Delta\phi = 0,6$

$$e = 35 \text{ \AA}, s = 12 \text{ \AA}$$

$$e = 50 \text{ \AA}, s = 22 \text{ \AA}$$

et on en déduit les valeurs de la longueur d'atténuation du tableau IX-7

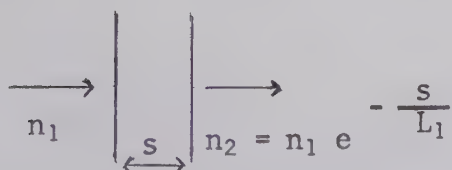
$h\nu - \phi$ (eV)	0,84	1,04	1,08	1,28	1,39	1,50	1,72	1,90
$L \begin{cases} e = 35 \text{ Å} \\ c = 50 \text{ Å} \end{cases}$	—	330	—	220	—	195	—	170
	310	—	260	—	210	—	210	—

TABLEAU - IX - 7 -

Etant donnée l'imprécision de ce genre de mesures, l'accord entre les valeurs déduites à partir des deux séries d'échantillons est assez surprenant, mais nous pensons qu'on ne doit retenir que l'ordre de grandeur de cette longueur d'atténuation et admettre un coefficient d'erreur pouvant atteindre 2 ou 3.

Les valeurs reportées ci-dessus sont considérablement plus grandes que celles déduites par R.E. COLLINS et L.W. DAVIES (27) ou par H. KANTER et FIEBELMANN (87) dans l'étude de l'émission par cathode froide et qui avaient trouvé respectivement 5 et 24 Å. Il est vrai qu'à partir d'expériences analogues, mais par une analyse différente, HICKMOTT (30) obtient une valeur supérieure à 200 Å. Rappelons d'ailleurs que la longueur d'atténuation en énergie que nous considérons ici rend compte simplement de l'assymétrie de la barrière dans l'hypothèse d'une interaction inélastique. Cela ne signifie nullement que si n_1 électrons se déplacent normalement à une tranche de diélectrique d'épais-

seur s le nombre d'électrons émergents n_2 sera tel que $n_2 = n_1 e^{-s/L_1}$



Dans ce cas, il faut considérer les effets de diffusion par les phonons, les défauts, les impuretés etc... qui sont contenus dans le terme T , et peuvent se traduire par l'existence d'une longueur d'atténuation $L_1 \ll L$

Longueur d'atténuation dans l'alumine.

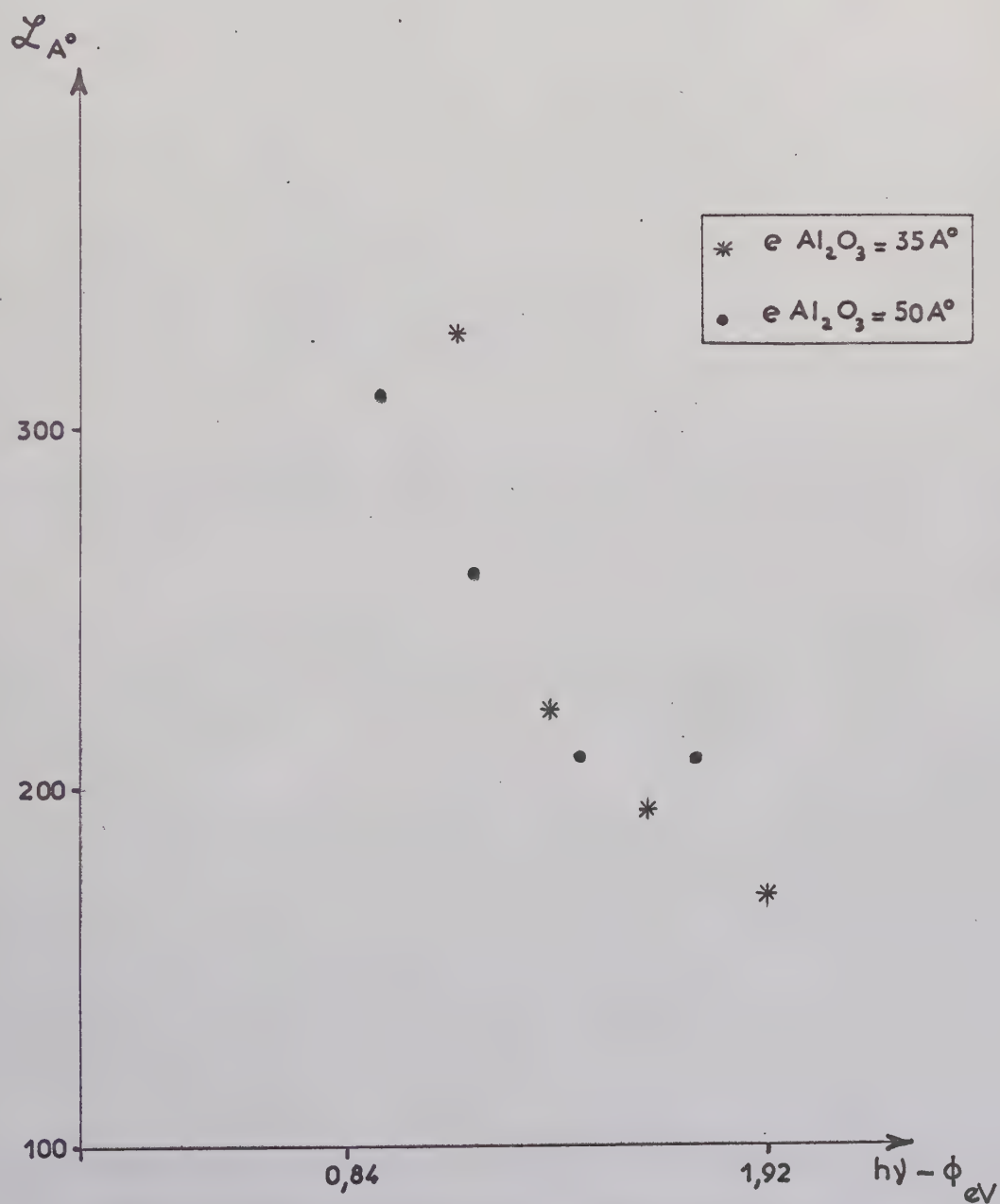


Fig: IX 18

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment par A.I. BRAUSTEIN.^{al(88)} à partir d'expériences analogues sur le renversement du sens du photocourant avec le sens de la lumière incidente. Leur analyse des phénomènes est toutefois totalement différente puisqu'ils admettent que dans l'aluminium, le produit αL est peu différent de 1, que le rapport $\frac{Q_1}{Q_2}$ est indépendant de l'énergie excitatrice $h\nu$, et qu'ils ne font pas d'approximation monocinétique dans l'oxyde. Ils obtiennent également une décroissance avec l'énergie excitatrice de la longueur d'atténuation dans l'alumine qu'ils définissent en chaque point par :

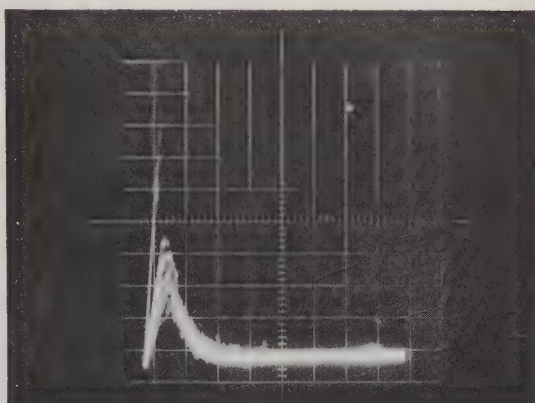
$$L = \frac{L_0}{h\nu - E_c}$$

IX-7-6 - CONSTANTES DE TEMPS ET EMISSION DE LUMIERE DES FILMS EPAIS -

Les structures aluminium-alumine-aluminium dans lesquelles nous avons observé ces phénomènes ont des caractéristiques courant tension à pente négative du type de celle enregistrée sur le cliché de la figure (IX-19).

L'existence de cette pente négative est connue depuis 1962 (89) (39) mais le mécanisme responsable ne semble pas encore élucidé et suscite l'intérêt de plusieurs équipes de chercheurs (90) (91). L'explication généralement admise à ce jour est une ionisation de défauts par le champ électrique très intense suivie d'une neutralisation de ces défauts ionisés par les porteurs mobiles.

Cette explication phénoménologique, avec concentration différente des défauts au voisinage des deux électrodes, nous permet de rendre compte des fortes constantes de temps observées dans l'établissement du courant photoélectrique et du renversement de polarité observé



Caractéristiques V : f(I) Al-Al₂O₃-Al

H = 2 Volt/div

V = 0,5 mA/div

Epaisseur d'alumine ≠ 300 Å

FIGURE - IX - 19 -

après coupure de l'excitation lumineuse.

On sait en effet (72) que le temps de réponse τ_0 d'un photoconducteur est lié à la durée de vie des porteurs τ , à la densité n_t , des pièges et à la densité de porteurs libres n par la relation

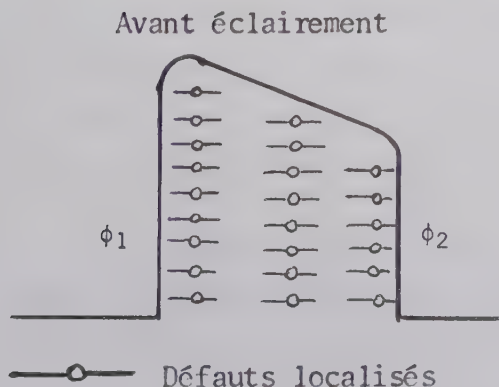
$$\tau_0 = \tau \left(1 + \frac{n_t}{n} \right)$$

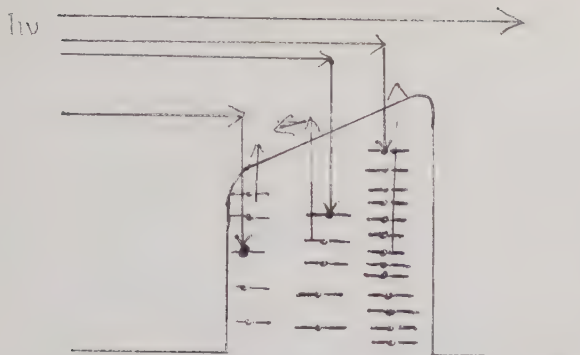
Si le rapport $\frac{n_t}{n}$ est de l'ordre de 10^{10} , ce qui paraît vraisemblable dans le cas présent, on obtient des temps de réponse de l'ordre de la seconde ou de la minute, c'est à dire de l'ordre de grandeur de ceux observés ici.

Le fait que le temps de réponse décroisse quand le flux incident croît s'explique d'après A. ROSE (72) par une distribution quasi-continue des niveaux d'énergie des pièges entre le niveau de Fermi E_F et le bas de la bande de conduction E_C . L'augmentation du flux lumineux entraîne un déplacement des niveaux de démarcation entre niveaux pièges et centre de recombinaison c'est à dire une diminution du rapport $\frac{n_t}{n}$ et du temps de réponse τ_0 .

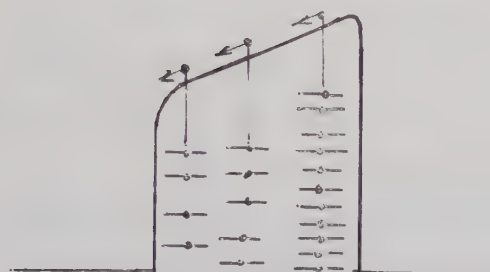
Etant donné la difficulté qu'il y a à faire croître des couches épaisses d'alumine, nous pensons que le nombre de défauts augmente au fur et à mesure de cette croissance. La couche d'oxyde formée la première se situe au voisinage de la contre-électrode et on peut supposer, que la stoechiométrie étant de moins en moins assurée lorsque la

couche devient plus épaisse, la densité des pièges croît jusqu'au voisinage de l'électrode. Lorsque la structure est illuminée, la majorité des électrons se dirige de la contre-électrode vers l'électrode. Le nombre d'électrons piégés est beaucoup plus grand au voisinage de l'électrode, ce qui entraîne un relèvement de la barrière de potentiel avec augmentation





pendant éclaircment



après éclaircment

- 100 -

du seuil photoélectrique et décroissance du courant jusqu'à établissement d'un équilibre statistique entre le nombre d'électrons piégés et le nombre d'électrons relaxés. Ce relèvement peut être tel qu'il entraîne une modification importante de la forme de la barrière de potentiel.

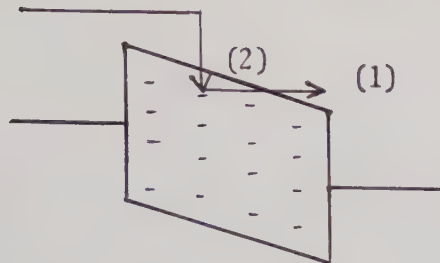
Quand l'excitation lumineuse cesse la majorité des électrons relaxés peut être entraînée par le champ électrique vers la contre-électrode. On obtient donc un courant électrique de sens contraire à celui du courant photoélectrique initial, non modulé puisqu'il n'y a plus d'excitation lumineuse et par conséquent observable seulement avec un dispositif de détection à courant continu.

Emission lumineuse :

Cette émission croît avec la différence de potentiel appliquée et devient très intense au moment de la prérupure du diélectrique. Ce préclaquage est constaté par l'apparition de "pics" de courant sur les caractéristiques $I = f(V)$ observées sur un oscilloscope cathodique et par des grésillements sonores.

Plusieurs mécanismes peuvent être responsables de cette émission lumineuse. On peut penser par exemple à une ionisation de défauts par le champ électrique suivie d'une recombinaison radiative

d'un électron de la bande de conduction ou encore à la formation de microplasmas par électrons chauds. La



seule observation des spectres ne permet pas d'apporter de conclusions en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Le fait que cette émission lumineuse se produise en une série de spots, localisés préférentiellement sur les bords de l'échantillon, en des endroits où le champ électrique est maximum, et le fait qu'elle coïncide avec l'amorce d'un processus d'avalanche, nous font penser qu'il doit s'agir d'une ionisation par choc de niveaux d'impuretés.

Cette ionisation par choc est responsable de phénomènes analogues d'émission lumineuse observés dans des matériaux semiconducteurs massifs à basse température et dans des jonctions p-n (92).

W. SCHOKLEY (93) a montré que dans le germanium et le silicium le libre parcours moyen associé à l'ionisation par impact est de 20 à 60 fois supérieur à celui associé aux interactions électron-phonon optique et que la probabilité d'une ionisation par choc est une fonction croissante de l'énergie de l'électron incident.

Dans cette hypothèse ce libre parcours moyen d'ionisation, ℓ_i pourrait être identifié à la longueur d'atténuation L introduite dans l'étude de l'effet photoélectrique. Ceci expliquerait à la fois son ordre de grandeur bien supérieur à la valeur du libre parcours électron-phonon que l'on peut prévoir dans un cristal ionique du type alumine et sa dépendance fonctionnelle avec l'énergie.

Qualitativement cette interprétation rend compte de manière satisfaisante des phénomènes observés ; des études complémentaires sont cependant nécessaires à sa vérification, mais le peu de renseignements dont on dispose sur les phénomènes de transport dans l'alumine interdit pour l'instant une interprétation quantitative.

CONCLUSION

Nous avons tout d'abord étudié le phénomène de conduction électrique dans des structures du type aluminium-alumine-aluminium et aluminium-alumine-argent. Pour obtenir des résultats reproductibles et significatifs nous avons dû résoudre un certain nombre de problèmes d'ordre technologique qui ont nécessité l'adoption de techniques d'évaporation en ultra-vide et d'oxydation de l'aluminium en plasma d'oxygène sec.

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec la théorie de l'effet tunnel, due à J.G. SIMMONS et à T.E. HARTMANN, a nécessité une programmation numérique sur IBM 1620.

Cette théorie rend compte de manière satisfaisante des observations effectuées sur des structures dont la couche d'alumine a une épaisseur inférieure à 40 ou 50 Å. En supposant que la masse effective de l'électron dans l'alumine est peu différente de celle de l'électron libre, il est toutefois nécessaire d'admettre un rapport 2 entre l'épaisseur e , déduite d'une mesure de capacité, et l'épaisseur Δs de la barrière équivalente ainsi qu'une augmentation de 0,05 électron-volt de la hauteur moyenne de barrière entre la température ambiante et celle de l'azote liquide.

Pour obtenir une détermination directe des potentiels de sortie aux interfaces métal-alumine nous avons étudié la photoconduction des structures aluminium-alumine-métal. Nous avons calculé le courant photoélectrique en tenant compte des réflexions multiples et en nous plaçant dans l'hypothèse d'une génération des porteurs dans le volume des électrodes suivie d'une propagation à travers la couche d'oxyde.

Les valeurs des travaux de sortie aluminium-alumine et argent-alumine, obtenues par utilisation des diagrammes de FOWLER sont comparables à celles déduites de l'étude de l'effet tunnel. La théorie du potentiel image ne permet pas cependant de rendre compte des variations du seuil photoélectrique avec l'intensité du champ électrique quand celle-ci varie dans un très large domaine.

Le renversement du sens du photocourant avec le sens de la lumière incidente, avec l'énergie excitatrice $h\nu$, avec la tension appliquée extérieurement, nous permet de rejeter l'hypothèse d'une désexcitation très rapide des porteurs dans l'alumine.

Nous croyons avoir démontré par une accumulation de faits expérimentaux, que dans des couches d'alumine de quelques dizaines d'Å, le sens du courant photoélectrique est imposé par le nombre de porteurs photoexcités dans l'une et l'autre électrode beaucoup plus que par le sens du champ électrique.

La variation de l'amplitude du photocourant avec les tensions appliquées sur des structures à géométrie symétrique nous a permis de déterminer le rapport des longueurs d'atténuation du photon et de l'électron dans l'aluminium.

Cette dernière a été calculée en utilisant les valeurs des constantes optique publiées dans la littérature. Elle varie très sensiblement comme l'inverse du carré de l'énergie excitatrice, $(1/h\nu)^2$, et peut être assimilée au libre parcours moyen électron-électron. Dans le domaine d'énergie étudié, 2,14 à 3,72 eV, sa valeur reste inférieure à une vingtaine d'Å.

La variation de l'amplitude du photocourant émis par des contre-électrodes d'or avec leur épaisseur, nous a permis d'évaluer la longueur d'atténuation des électrons photoexcités dans ce métal par une radiation d'énergie égale à 2,84 eV. Le résultat trouvé, 140 Å, est en bon accord avec les valeurs publiées pour d'autres énergies. Les caractéristiques de notre montage ne nous ont pas permis pour l'instant d'effectuer des mesures avec d'autres longueurs d'onde.

Pour traduire le caractère asymétrique de la propagation des électrons dans la couche d'alumine, nous avons introduit une longueur d'atténuation moyenne L qui est une fonction décroissante de l'énergie cinétique des électrons. Bien que sa mesure soit très imprécise nous pensons qu'elle est de l'ordre de 200 Å.

Nous avons pu, au moins en partie, déterminer la répartition spectrale de l'électro-luminescence des structures aluminium-alumine-métal à couches d'oxyde épaisses.

Le fait que cette émission lumineuse se produise en une série de spots localisés nous l'a fait attribuer à une formation de micro-plasmas et à une ionisation par choc de niveaux d'impureté. Dans cette hypothèse le libre parcours moyen d'ionisation pourrait être associé à la longueur d'atténuation en l'énergie qui traduit l'assymétrie dans la propagation des photoélectrons.

Des résultats et des études complémentaires sont toutefois nécessaires à la vérification de cette hypothèse et nous nous proposons d'entreprendre ce travail prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.A. MEAD P.I.R.E. 48, 359, 1478 - 1960
- (2) I. GIAVER Phys. Rev. Letters 5, 147 et 464 - 1960
- (3) J. FRENKEL Phys. Rev. 16, 1604 - 1930
- (4) A. SOMMERFELD et H. BETHE Hand. der Physik, Springer
Berlin - 1933
- (5) R. HOLM et B. KIRSTEIN Z. Tech. Phys. 16, 488 - 1935
- (6) R. HOLM J. of Applied Phys. 22, 509 - 1951
- (7) J.G. SIMMONS Solid State Communications 238 - 1962
- (8) J.G. SIMMONS J. of Applied Phys. 34, 6, 1793 - 1963
- (9) J.G. SIMMONS J. of Applied Phys. 34, 9, 2581 - 1963
- (10) J.G. SIMMONS J. of Applied Phys. 35, 9, 2655 - 1964
- (11) J.G. SIMMONS Trans. of Métal. Soc. 233, 485 - 1965
- (12) E.L. MURPHY et R.H. GOOD Phys. Rev. 102, 1464 - 1956
- (13) J.L. MILES et P.H. SMITH J. of Elect. Chemi. Soc. 110, 1240 - 1963
- (14) J.C. FISHER et I. GIAVER J. of Applied Phys. 32, 2, 172 - 1961
- (15) B. PISTOULET, M. ROUZEYRE et B. BOUAT Onde électrique
453, 1297 - 1964
- (16) W. FRANZ Hand. der Phys. Springer Berlin - 1956
- (17) A. GILLES J. Phys. Radium 13, 247, - 1952
- (18) P.J. HOLMES Solid State Electr. 7, 633 - 1964
- (19) R. STRATTON J. Phys. Chem. of Solids 22, 1177 - 1962
- (20) T.E. HARTMANN J. of Applied Phys. 35, 11, 3283 - 1964
- (21) G.T. ADVANI, GOTTLING et M.S. OSMAN P.I.R.E. 50, 1530 - 1962
- (22) R.R. EMTAGE et W. TANTRAPOR Phys. Rev. Letters 8, 267 - 1962
- (23) T.E. HARTMANN et J.S. CHIVIAN Phys. Rev. 134, A, 1094 - 1964
- (24) S.R. POLLACK et C.E. MORRIS J. of Applied Phys. 35, 1503 - 1964
- (25) S.R. POLLACK et C.E. MORRIS Trans. Métal. Soc. of AMIE
23, 497, - 1965
- (26) R.E. COLLINS et L.W. DAVIES Applied Phys. Letters 32, 213 - 1963

- (27) R.E. COLLINS et L.W. DAVIES Solid State Electronics
7, 445 - 1964
- (28) J. NAKAI et T. MIYASAKI Japanese Appl. Phys. 3, 677 - 1964
- (29) D. MEYERHOFER et S.A. OCHS J. Appl. Phys. 34, 2535 - 1963
- (30) T.W. HICKMOTT J. Appl. Phys. 36, 6, 1885 - 1965
- (31) B. PISTOULET et M. ROUZEYRE Coll. Intern. Phys. couches
minces - Clausthal - 1965
- (32) K.H. GUNDLACH Coll. Intern. Phys. couches minces -
Clausthal - 1965
- (33) L. YOUNG Trans. Faraday Soc. 50, 164-171 - 1964
- (34) K.L. CHOPPRA et L.C. BOBB Proc. of the IEEE 12, 1764-1785 -1963
- (35) Y. MENTALECHETA, G. DELACOTE et M. SCHOTT CRAS 262,
892, 1966
- (36) A. BRAUNSTEIN, M. BRAUNSTEIN, S. PICUS et C.A. MEAD
Phys. Rev. Letters 14, 7, 219 - 1965
- (37) K.W. SHEPARD J. Appl. Phys. 36, 3, 796 - 1965
- (38) A. TOSSER et P. THUREAU CRAS 261, 5060 - 1965
- (39) J. LEBRUN Coll. Microélectr. Montpellier - 1965
- (40) C. LUCOVSKY, C.J. REPPER et M.E. LASSER Bull. Phys. Soc.
7, 399 - 1962
- (41) M. ROUZEYRE et B. PISTOULET CRAS 26, 1655 - 1965
- (42) H. HERTZ Ann. de Phys. 31, 983, 1887
- (43) L. APKER, E. TAFT et J. DIKEY Phys. Rev. 74, 142 - 1948
- (44) A. MEESEN J. Phys. Rad. 22, 135-141 - 1961 et
J. Phys. Rad. 22, 308-320 - 1961
- (45) H. MAYER J. Phys. Rad. 25, 172-1182 - 1964
- (46) C.N. BERGLUND et W.E. SPICER Phys. Rev. 136, 4A, 1030 - 1964
- (47) P. VERNIER Emission Photoélectrique , Dunod - 1962 et
J. Phys. Rad. 26, 87-95 - 1965
- (48) R.H. FOWLER Phys. Rev. 38, 7, 38 - 1931
- (49) HUGUES et DUBRIDGE New théories of Photoélectric effect
Paris - 1935
- (50) I. TAMM et S. SHUBIN Z. Physik 68, 97 - 1931

- (51) H. FROHLICH Ann. Phys. 7, 103 - 1930
- (52) H. MAYER et H. THOMAS Z. Physik 147, 395 - 1957
- (53) S. METHFESSEL Z. Phys. 147, 442 - 1957
- (54) C.N. BERGLUND et W.E. SPICER Phys. Rev. 136, 4A, 1044 - 1964
- (55) R. GARRON Ann. Phys. 10, 9, 10 - 1965
- (56) F.J. PIEPENBRING Intern. Coll. opt. prop. and élect. St. of
Metals and Alloys - Paris - 1965
- (57) P. VERNIER, M. PAUTY et J.F. BERTHELEMY Intern. Coll. opt.
prop. and electr. St. of Metals and Alloys
Paris - 1965
- (58) F. WOOTEN, THUEN et STUART Intern. Coll. opt. prop. and élect.
St. of Metals and Alloys - Paris - 1965
- (59) W.E. SPICER Intern. Coll. opt. prop. and electr. St. of
Metals and Alloys - Paris - 1965
- (60) P. VERNIER et E. COQUET Coll. Intern. Phys. couches minces
Clausthal - 1965
- (61) S.M. SZE et H.K. GUMMEL Solid Stat elect. 9, 8, 751 - 1966
- (62) W.E. SPICER Private Comm. Stanford University
- (63) R.N. STUART, F. WOOTEN et W.E. SPICER Phys. Rev. 135, 2A,
495-505 - 1964
- (64) C.A. MEAD Phys. Rev. Letters 8, 2, 56 - 1962
- (65) C.R. CROWELL, W.G. SPITZER, L.E. HOWARTH, E.E. LABATEI
Phys. Rev. 6, 127 - 1962
- (66) H. KANTER Solid Stat Comm. 3619, 3631 - 1963
- (67) S.M. SZE, J.L. MOLL et T. SUGANO Solid Stat elect. 7, 509 - 1964
- (68) R.W. SOSHEA et R.C. LUCAS Phys. Rev. 4A, 139 - 1965
- (69) C.R. CROWELL et S.M. SZE Phys. Rev. Letters 15, 16, 659 - 1965
- (70) S.M. SZE, C.R. CROWELL et D. KHANG J. Appl. Phys. 35, 8
2534 - 1964
- (71) D. MALE Thèse Sciences Physique - Paris - 1953

- (72) A. ROSE Photoconduction. modèles et problèmes annexes
Dunod 1966
- (73) O.L. NELSON et D.E. ANDERSON J. Appl Phys 37,
77-82. 1966
- (74) K.L. CHOPRA Solid Stat elect n°8 715 1965
- (75) A. TOSSER M. RIOLS et P. THUREAU CRAS 261 1950 1965
- (76) A. TOSSER M. RIOLS et P. THUREAU CRAS 261, 1498 1965
- (77) P. BOUSQUET et P. ROUART J Phys et Radi 21 n°12 873, 1960
- (78) G. HASS et R. THUNN Phys of thin films and Press N. York London
- (79) S.M. SZE. C.R. CROWELL G.P. CAREY et EE. LABATE.
J Appl Phys 37 2690, 1965
- (80) CKITTEL Introduction Phys du Solide Dunod
- (81) JJ QUINN Phys Rev 136 n°4 1453. 1960
- (82) K MOTISUKI et M SPARTS J Phys Soc Japan 19, n° 4, 486
1964
- (83) JP SPRATT, RF. SCHWARZ et W. KANE Phys Rev Letters
6 n° 7, 341 1961
- (84) R. PHILIP J. Phys et Rad 20. 535. 1959
- (85) J. TROMPETTE J Phys et Radium 17 124, 1956
- (86) C. MANDE Annales de physique 5 1559 1960
- (87) H. KANTER et FIEBELMANN J Appl Phys 33, n° 12, 3580, 1962
- (88) AI. BRAUSTEIN M. BRAUSTEIN et G.S. PICUS. Phys Rev Letter
15 n° 25 956 1966
- (89) T.W. HICHMOTT J Appl Phys 33 2669. 1962
- (90) A. CACHARD J. ROGER R UZAN G. MESNARD et G. DEJARDIN
CRAS 261 5333, 1965
- (91) C. BARRIAC F. GUIRAUD -HERAUD P. PINARD et F. DAVOINE
CRAS 262 900 1966
- (92) M. RODOT Matériaux semiconducteurs Dunod
- (93) W. SHOKLEY Solid Stat Elect 2, 35, 1961
- (94) G. J. TIBOL et R. W. HULL J. of Elec Chem Soc 111. n°12
1368 1964.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
- INTRODUCTION.....	1
 <u>Première partie -</u>	
CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES STRUCTURES METAL- ISOLANT-METAL.	
Chapitre I - <u>Théorie</u>	
I.1. Définitions.....	4
I.2. Probabilités de transfert.....	8
I.3. Equation du courant électrique dans l'ap- proximation parabolique.....	8
Chapitre II - <u>Techniques expérimentales</u>	
II.1. Préparation des échantillons.....	14
II.2. Mesure des caractéristiques courant-tension	18
Chapitre III - <u>Résultats et interprétation</u>	
III.1. Caractéristiques courant-tension.....	19
III.2. Evolution des caractéristiques courant- tension.....	19
Interprétation.....	29
 <u>Deuxième partie -</u>	
PHOTOCONDUCTION DANS LES STRUCTURES METAL-ISOLANT- METAL.	
Chapitre IV - <u>Historique</u>	45

	<u>Pages</u>
Chapitre V - <u>Effet photoélectrique des métaux</u>	
V-1. Généralités.....	48
V.2. Equation du courant photoélectrique.....	50
V.3. Probabilité de photoexcitation.....	51
V.4. Probabilité de transmission à la surface...	55
V.5. Probabilité de transfert dans le métal.....	55
V.6. Nombre de photons absorbés.....	60
V.7. Densité de courant photoélectrique.....	60
Chapitre VI - <u>Application aux structures métal-isolant-métal-</u>	
VI.1. Position du problème.....	65
VI.2. Influence de l'oxyde.....	66
VI.3. Equation du courant photoélectrique.....	69
VI.4. Calcul des coefficients Q_1 et Q_2	72
Chapitre VII - <u>Techniques expérimentales</u> -	
VII.1. Préparation des échantillons.....	78
VII.2. Dispositif expérimentale.....	83
Chapitre VIII- <u>Etude de la barrière de potentiel</u> -	
VIII.1 Variation du seuil avec la nature de la contre-électrode.....	89
VIII.2 Variation du seuil avec l'épaisseur de la contre-électrode.....	97
VIII.3 Variation du seuil avec l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	99
VIII.4 Caractéristiques courant photoélectrique-tension de polarisation.....	99
VIII.5 Variation du seuil avec la tension de polarisation.....	107
VIII.6 Interprétation.....	110

	<u>Pages</u>
Chapitre IX - <u>Origine des photoélectrons</u>	
IX.1. Variation de l'amplitude du photocourant avec le flux lumineux incident.....	119
IX.2. Sens du photocourant et nature de la contre-électrode.....	121
IX.3. Influence d'une polarisation extérieure sur le sens du photocourant.....	125
IX.4. Influence du sens de la lumière incidente sur le sens du photocourant.....	131
IX.5. Variation de l'amplitude du photocourant avec l'épaisseur de la contre-électrode	134
IX.6. Etude de structures Al-Al ₂ O ₃ -Al à couche d'Alumine épaisse.....	141
IX.7. <u>Interprétation</u>	
IX.7.1 Longueur d'atténuation dans l'aluminium	149
IX.7.2 Longueur d'atténuation dans l'or.....	161
IX.7.3 Sens du courant photoélectrique en l'absence de polarisation.....	166
IX.7.4 Tension d'annulation du photocourant....	170
IX.7.5 Longueur d'atténuation dans l'alumine...	172
IX.7.6 Constante de temps et émission de lumière des films épais.....	177
- CONCLUSION.....	182

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

VU et approuvé

MONTPELLIER, le

*Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,*

VU et approuvé

MONTPELLIER, le

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

